

SERIE E,
N° D'ORDRE

117

Numéro d'enregistrement

au C. N. R. S.

A. O. 3641

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François MONTOLoy

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié ès Sciences

**SUR DE NOUVEAUX FLUOROCOMPLEXES HYDRATES D'URANIUM IV OU V,
ET DE METAUX DIVALENTS**

Soutenue en décembre 1969 devant la Commission d'Examen

MM. R. KOHLMULLER

Président

M. BERNARD

M. CAPESTAN

Mme P. CHARPIN

M. P. PLURIEN

Examineurs

Série : E

N° d'ordre : 117

N° d'Enregistrement

au C.N.R.S : A03641

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

François MONTOLoy

Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.C
Licencié ès Sciences

" SUR DE NOUVEAUX FLUOROCOMPLEXES HYDRATES
D' URANIUM IV OU V, ET DE METAUX DIVALENTS. "

Soutenue le Décembre 1969 devant la Commission d'Examen

MM. R. KOHLMULLER	Président
M. BERNARD	Examineurs
M. CAPESTAN	-
Mme. P. CHARPIN	-
M. P. PLURIEN	-



UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND.-

Faculté des Sciences.-

Doyen : M. SAUREL Jean
 1er Assesseur: M. KOHLMULLER Robert
 2èm Assesseur: M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS.-

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T.P
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale	T
MmeHENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures	T
MleBERTHET Ginette	Physique	T.P
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE RENé	Physique	T.P
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
MmeAVAN Madeleine	Physique	T.P
MleDONDON Marie-Louise	Chimie-Physique	T.P
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	T.P
M. SAUREL Jean	Physique	T.P
M. VIALARD André	Chimie	T.P
M. KOHLMULLER Robert	Chimie minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique	T
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T

PROFESSEUR ASSOCIE.-

M. ROCOS Pantelis

Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE.-

M. PETERLONGO Jean-Marc

Géologie

M. BAILLAUD Lucien

Botanique

M. BATHIER Marcel

Physique

Mle DUCHER Suzanne

Chimie

M. FALGAS Maurice

Mathématiques Pures

M. ROCHE Jean

Physique (I.U.T)

M. MARTINET Pierre

Chimie

M. MAISONNEUVE Jacques

Géologie

M. CAPESTAN Michel

Chimie

M. LENOIR Marcel

Mathématiques pures

M. THOMAS Jean

Physique

M. BERNARD Maurice

Physique

MAITRES DE CONFERENCES.-

M. ISABELLE Didier

Physique

M. CAUBERE Paul

Chimie

M. SOULAGE René

Géophysique générale

M. DUFAURE Jean-Pierre

Zoologie

M. BADRIKIAN Albert

Mathématiques Appliquées

M. COURDURoux Jean-Claude

Botanique

M. ARIBAUD François

Mathématiques pures

M. GRAIN Jean

Zoologie

Mme BESSERRE Anne-Marie

Mathématiques pures

M. JEAN Claude

Physiologie Animale

M. MIGNOT Jean-Pierre

Zoologie

M. VELLE Y G.

Psycho-physiologie

M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. LEVY	Génie électrique (I.U.T)
M. PRORIOI	Génie électrique (I.U.T)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT.-

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématique pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques pures
M. LE THANH PHONG	Mathématiques pures
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques appliquées
M. ROCHE Guy	Génie électrique (I.U.T)

ATTACHEE PRINCIPALE.-

Mme. CHOPART Marie-Louise

A la mémoire de mon Père

A ma Femme

A ma Fille

A la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont.

Cette étude a été dirigée par Monsieur le Professeur M. CAPESTAN. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de toute ma gratitude pour ses conseils judicieux et pour l'attention qu'il n'a cessé d'apporter à mon travail.

Monsieur le Professeur R. KOHLMULLER et Monsieur le Professeur M. BERNARD ont accepté de faire partie du jury. Je les assure de ma respectueuse reconnaissance.

Au Commissariat à l'Energie Atomique

J'ai bénéficié d'une bourse du C.E.A durant toute la durée de ces travaux. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur C. FREJACQUES, Chef du Département Physico-Chimie, à Messieurs D. MASSIGNON, L. GUILLAUME, P. PLURIEN et J. DIXMIER qui m'ont accordé la possibilité de poursuivre ces études dans les laboratoires du Département Physico-Chimie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay et qui ont mis à ma disposition les moyens nécessaires à leur bonne réalisation.

Ce travail doit beaucoup aux critiques, aux conseils et à la collaboration de Madame P. CHARPIN. Je lui exprime toute ma gratitude et la remercie d'avoir accepté, ainsi que Monsieur PLURIEN, de faire partie du jury.

Je suis heureux de remercier Mademoiselle S. MARAVAL qui m'a accueilli dans son laboratoire et suggéré d'entreprendre cette étude.

J'ai bénéficié de la collaboration de nombreuses personnes des Services E.S.U. Qu'elles veuillent bien trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Enfin, je ne saurais oublier l'aide et le climat de franche collaboration que j'ai trouvé auprès de mes collègues de laboratoire, MM. P. SALLE et R. LAIR.

INTRODUCTION.- 3-6

PREMIERE PARTIE.- 7-12

Modes opératoires et techniques d'études

I.1.- Produits utilisés

I.2.- Méthodes d'analyses

I.3.- Techniques d'études.

DEUXIEME PARTIE.- 13-31

Fluorocomplexes hydratés d'uranium IV et de métaux divalents

II.1.- Préparation

II.2.- Analyses chimiques

II.3.- Thermolyse

II.4.- Radiocristallographie

II.5.- Spectres optiques

II.6.- Mesures magnétiques

II.7.- Conclusion.

32-49

TROISIEME PARTIE.-

Fluorocomplexes hydratés d'uranium V et de métaux divalents

III.1.- Préparation

III.2.- Analyses chimiques

III.3.- Thermolyse

III.4.- Radiocristallographie

III.5.- Spectres optiques

III.6.- Mesures magnétiques

III.7.- Conclusion.

QUATRIEME PARTIE.-

Apport des fluorocomplexes hydratés d'uranium IV et de métaux divalents à l'étude de l'hydrolyse des produits de corrosion métal-hexafluorure d'uranium.

CONCLUSIONS GENERALES.-

55-58

Annexe I.-

59-82

Diffractogrammes des différents hydrates obtenus.

AnnexeII.-

83-86

Caractéristiques spectroscopiques des éléments ...3d⁷,
... 3d⁸, ...3d⁹ et principaux symboles de la théorie des
groupes appliquée au champ cristallin.

AnnexeIII.-

87-89

- 1) - Expression de θ , φ , et des différentes énergies de transition pour l'uranium V dans un entourage à 8, à symétrie cubique.
- 2) - Expressions de la constante de Curie de l'uranium V en fonction de V_1 (entourage octaédrique) et de V' (entourage à 8, à symétrie cubique).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.-

90-94

INTRODUCTION

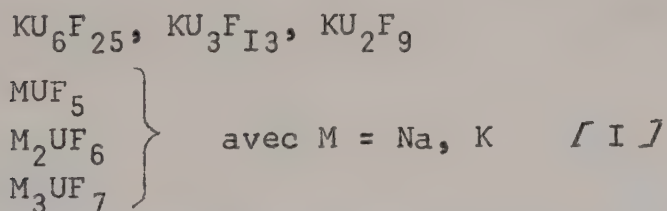
La chimie des fluorures d'uranium et des composés qu'ils forment avec d'autres fluorures métalliques a fait l'objet de nombreux travaux, surtout depuis la dernière guerre mondiale. Les divers états de valence de l'uranium dans de tels composés, la diversité de leurs structures et de leurs propriétés conduisent à une chimie très attrayante. De plus l'utilisation de l'uranium et de certains de ses dérivés, particulièrement l'hexafluorure, dans l'industrie et la technique nucléaires, a accru encore l'intérêt que les chimistes portent à ce métal.

Le tableau I résume les principaux résultats obtenus en ce qui concerne l'existence des fluorures mixtes d'uranium et d'un autre métal :

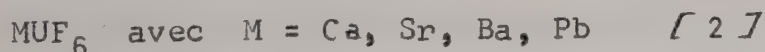
TABLEAU I : fluorures mixtes d'uranium et de métaux.

1) - Fluorures d'uranium IV

Les systèmes NaF-UF_4 ; KF-UF_4 et RbF-UF_4 ont été particulièrement étudiés. On a mis en évidence des composés tels que :



et par précipitation à partir de solutions aqueuses on a préparé des composés de type :



2) - Fluorures d'uranium V

MUF_6 avec $\text{M} = \text{NH}_4, \text{NO}, \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$ [3,4,5,6,7,8].

M_2UF_7 avec $\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [4]

M_3UF_8 avec $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$, [4, 6, 9, 10]

Il faut noter aussi le composé $\text{Mn}_5^{\text{II}} \text{U}_6^{\text{V}} \text{F}_{40}$ obtenu par J.REYNES [II].

3) - Fluorures d'uranium VI

MUF_7 avec $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, [I2, I3, I4, I5]

M_2UF_8 avec $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ [I2, I3]

M_3UF_9 avec $\text{M} = \text{Na}$ [3].

M. MICHALET a signalé dans sa thèse [I6] des fluorures mixtes tels que :

$\text{MF}_3, 0,562\text{UF}_6$ avec $\text{M} = \text{Bi}, \text{Al}, \text{Fe}$

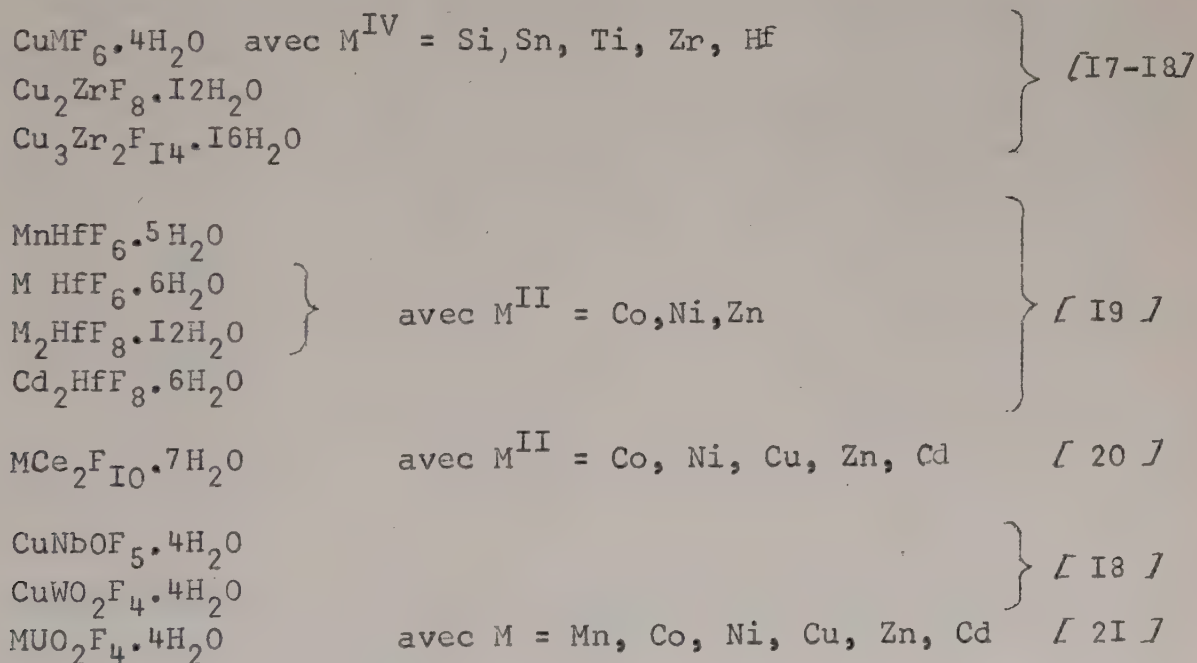
$\text{MF}_4, 0,396\text{UF}_6$ avec $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Th}, \text{Ti}$

On remarque que les composés les plus nombreux sont ceux d'uranium IV, V et VI avec les métaux monovalents ; Les métaux divalents n'apparaissent que dans les composés $\text{M}^{\text{II}}\text{U}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) et dans $\text{Mn}_5^{\text{II}} \text{U}_6^{\text{V}} \text{F}_{40}$.

Il pouvait être intéressant d'une part d'essayer de combler la lacune concernant les composés fluorés mixtes d'uranium et des métaux divalents.

D'autre part une telle étude pouvait contribuer à clarifier les problèmes relatifs à la corrosion par l' UF_6 de métaux tels que le fer, le cuivre et le zinc. Les travaux menés au C.E.A (DPC/ESU/BHU, laboratoire Corrosion - Groupe CFM) sur les dépôts de corrosion semblaient en effet montrer l'existence, dans certaines conditions réactionnelles, de phases nouvelles mélangées à des fluorures d'uranium et de métal. On pouvait donc penser que la connaissance des composés formés par réaction entre les sous-fluorures d'uranium et les fluorures de ces métaux permettrait l'identification de ces phases inconnues.

Nous avons d'abord tenté d'obtenir des fluorures complexes par synthèse directe à partir de tétrafluorure ou de pentafluorure d'uranium, et de difluorures anhydres tels que NiF_2 et CuF_2 . Cette méthode est utilisée pour la préparation de composés d'uranium V de types MUF_6 et M_3UF_8 . Tous les essais que nous avons effectués en faisant varier systématiquement les proportions fluorure métallique/fluorure d'uranium, le temps de chauffage, la température, se sont révélés infructueux. Nous avons abandonné les réactions dans des solvants anhydres tels HF , BrF_3 , ClF_3 . En effet, si UF_4 est soluble dans BrF_3 et UF_6 dans ClF_3 , les difluorures métalliques y sont insolubles, tandis qu' HF ne solubilise ni les sous-fluorures d'uranium, ni les difluorures métalliques. Nous nous sommes alors intéressés à une méthode de préparation par précipitation à partir de solutions dans HF aqueux. Cette méthode a été utilisée par ASPREY et PENNEMAN [4c] pour obtenir RbUF_6 et CsUF_6 , ainsi que par d'autres chercheurs pour réaliser la synthèse de fluorures complexes hydratés contenant un métal divalent et un métal tétravalent, ou d'oxyfluorures complexes hydratés contenant un métal divalent et un métal penta ou hexavalent, tels que :



Nous avons pu ainsi préparer divers types de composés fluorés nouveaux contenant de l'uranium IV et V et des métaux tels que Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, tous les produits obtenus étant des hydrates.

Nous avons alors entrepris d'étudier ces hydrates en ce qui concerne :

- leurs propriétés physicochimiques, par radiocristallographie, spectroscopie d'absorption infra-rouge et visible, magnétochimie, pour apporter une première contribution à la connaissance de leur structure.

- leur comportement chimique, par des études de déshydratation suivie en analyse thermique différentielle et en thermogravimétrie, et de stabilité à l'hydrolyse, dans l'espoir d'une part d'atteindre des composés anhydres, de mieux comprendre d'autre part l'évolution des croûtes de corrosion en présence de l'humidité de l'air.

Notre travail est divisé en quatre parties :

- une première partie consacrée aux modes opératoires et aux techniques d'études.

- une deuxième et une troisième parties relatives respectivement aux dérivés de l'uranium IV et de l'uranium V dans lesquelles nous envisageons successivement :

- les préparations
- les analyses chimiques
- la thermolyse
- la radiocristallographie
- la spectroscopie I.R et visible
- la magnétochimie

- une quatrième partie plus appliquée et plus restreinte montrant l'apport de ce travail à l'étude de l'hydrolyse des produits de corrosion métal/ UF_6 .

PREMIERE PARTIE

MODES OPERATOIRES

ET

TECHNIQUES D' ETUDES

I.I.- PRODUITS UTILISES

a) - Tétrafluorure d'uranium

L' UF_4 que nous avons utilisé contenait de l' UO_2 en proportions non négligeables. Nous l'avons éliminé en le transformant en UO_2Cl_2 par l'eau régale et^{en} dissolvant celui-ci dans du méthanol bouillant.

b) - Hexafluorure d'uranium

Les containers d' UF_6 ne sont pas d'une étanchéité absolue et les entrées d'air entraînent une dégradation du produit en HF et UO_2F_2 . HF est éliminé par cristallisation fractionnée et UO_2F_2 par décantation. La Fig. I montre le schéma de l'appareillage. On détend l' UF_6 à purifier dans le volume V. On le piège dans le récipient P_I à une température de l'ordre de $-50, -55^\circ\text{C}$. La tension de vapeur de HF est alors de l'ordre de 30mmHg et celle d' UF_6 de 10^{-1}mmHg . On élimine HF par piégeage à l'azote liquide et par un léger pompage. On réchauffe ensuite très lentement le récipient P_I . L' UO_2F_2 se décante au fond de P_I . On recommence les mêmes opérations dans le récipient P_2 . L' UF_6 ainsi purifié est piégé dans le récipient d'utilisation, [22].

c) - Pentafluorure d'uranium β

βUF_5 est obtenu suivant la réaction :



Il faut se placer dans la zone de pression et de température correspondante du diagramme d'Agron (voir Fig. 2). [23]

L' UF_4 est mis dans des creusets en téflon, eux-mêmes enfermés dans un récipient en monel. On introduit une quantité d' UF_6 supérieure à la quantité théorique nécessaire. On place ensuite le récipient dans une étuve thermostatée à 100°C pendant 8 jours. La pression d' UF_6 est de l'ordre de 3000mmHg. On élimine ensuite l' UF_6 résiduel, et on récupère le βUF_5 en boîte à gants balayée par de l'azote sec.

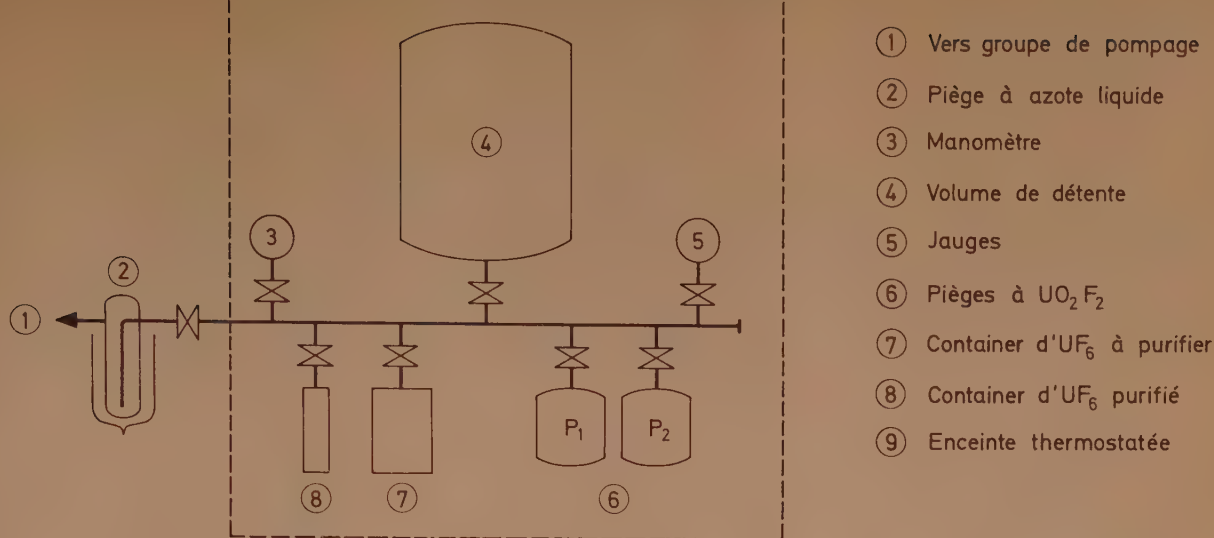


FIGURE 1

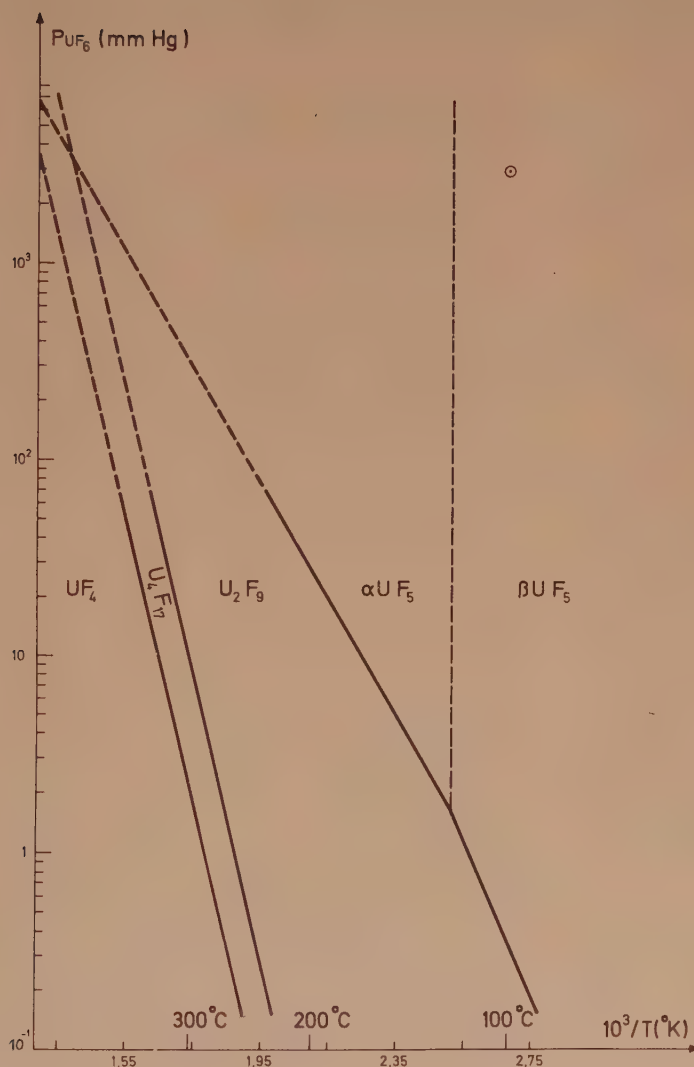


FIGURE 2

Fig. 1 - Schéma de l'appareil à distillation d' UF_6 .

Fig. 2 - Diagramme d'Agron (Réaction $\text{UF}_4(\text{s}) - \text{UF}_6(\text{g})$).

d) - Difluorures métalliques hydratés

La méthode la plus simple pour les préparer consiste à dissoudre les carbonates dans HF 40% puis à relarguer les fluorures par l'alcool. Nous avons ainsi préparé $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Pour $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nous attaquons directement la poudre de fer par HF 40%, puis relargage par l'alcool. Il est indispensable de travailler sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} .

Pour $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ il faut de plus opérer à basse température avec du HF moins concentré pour éviter la formation de MnF_2 anhydre.

I.2.- METHODE D'ANALYSES

a) - Uranium IV : méthode volumétrique [24].

On oxyde U^{IV} par le fer ferrique :



on titre ensuite l'ion Fe^{II} par le bichromate de potassium.

b) - Uranium total : méthode colorimétrique [25].

Après avoir éliminé les ions fluor, on forme un complexe U/SCN^- que l'on extrait par le tributylphosphate en milieu tétrachlorure de carbone. Le dosage se fait sur une aliquote du mélange : complexe U/SCN^- - tributylphosphate - tétrachlorure de carbone.

c) - Fluor : méthode colorimétrique [26]

On sépare le fluor de l'uranium et des autres métaux gênants par pyrohydrolyse, et on le recueille sous forme de HF dans une solution sodique diluée. On prépare un chélate rouge avec de l'alizarine complexone et du césium III.

Ce complexe donne avec les ions fluor un complexe doublé de couleur bleu-lilas.

d) - Manganèse : méthode colorimétrique

On oxyde les ions Mn^{2+} en Mn^{7+} par le périodate de potassium.

e) - Fer : méthode colorimétrique [27].

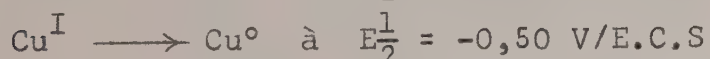
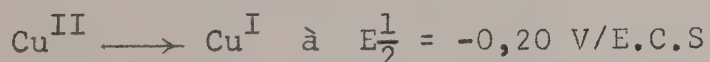
L'échantillon, dissous dans HNO_3 est évaporé à sec puis repris par HCl . On forme alors un complexe rouge entre le Fe^{II} et l'ortho-phénantroline en milieu tampon acétique. On réduit éventuellement le fer III par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

f) - Cobalt-nickel : méthode polarographique [28].

L'échantillon, dissous dans l'acide nitrique, est évaporé à sec puis repris par l'acide chlorhydrique. On effectue la polarographie en utilisant comme milieu support une solution KCl 1,0M - pyridine 0,2M; la vague du cobalt, correspondant à $Co^{II} \longrightarrow Co^0$ se situe à $E_{1/2} = -1,07$ V/ECS et la vague du nickel, correspondant à $Ni^{II} \longrightarrow Ni^0$, à $E_{1/2} = 0,7$ V/ECS. La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration de l'ion.

g) - Cuivre-zinc : méthode polarographique [28]

1°) - Cas du cuivre : après dissolution nitrique, on évapore à sec et on reprend par l'eau. On amène à pH 1,0 par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On sépare l'uranium gênant à cause de sa vague à $E_{1/2} = -0,3$ V/ECS, par passage de la solution sur résine Dowex 2. x. 10. Le cuivre reste dans la solution qui est recueillie, évaporée à sec et reprise par l'acide chlorhydrique. On trace les deux vagues correspondant aux deux états de réduction :



2°) - Cas du zinc : dans le cas du zinc, il n'est pas besoin d'éliminer l'uranium, sa vague étant à $E_{1/2} = -0,3$ V/E.C.S alors que celle du zinc est à $E_{1/2} = -1,33$ V/E.C.S

I.3.- TECHNIQUES D'ETUDES

a) - Radiocristallographie

1°) - Etudes sur monocristaux : nous avons utilisé une chambre de LAUE en retour type UNICAM, et une chambre de WEISSENBERG type NONIUS. Le générateur était un générateur C.G.R Teta 60. Le tube RX était généralement muni d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$).

2°) - Etudes sur poudres : les diagrammes de poudre ont été effectués soit avec des chambres Philips, de périmètre 360mm, soit avec une chambre Guinier-de Wolff donnant une meilleure dispersion, tous les produits que nous avons étudiés présentant un grand nombre de raies dû à la basse symétrie et aux grands paramètres de leurs mailles. Les générateurs étaient des générateurs Philips 1009 et 1010 munis de tubes à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$) ou de cobalt ($\lambda = 1,7889\text{\AA}$).

b) - Masse volumique : elle est mesurée par pycnométrie dans une huile Kel F (Voltalef 1S) de densité $d^{25} = 1,8652$.

c) - Analyses thermiques différentielles et thermogravimétrie couplées

les courbes de décomposition thermique et d'analyse thermique différentielle couplées ont été réalisées avec une thermobalance Mettler. Cet appareil permet de travailler soit à l'air, soit sous vide, soit encore sous différentes atmosphères (oxydantes, réductives, ou inertes). Les caractéristiques principales de l'appareil sont :

- Fidélité : $\pm 0,05\text{mg}$ Sensibilité : $0,02\text{mg}$
- Température : de 25 à 1600°C Précision : $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$
- Sensibilité ATD : $0,5\mu\text{V}$ Vide : jusqu'à $8 \times 10^{-6}\text{mmHg}$

d) - Spectromètre de masse à temps de vol

Nous avons utilisé un spectromètre de masse à temps de vol JOBIN/YVON (Licence BENDIX corporation) pour détecter l'acide fluorhydrique dégagés lors de la déshydratation des produits sous l'effet de la chaleur. La limite de détection de l'appareil est inférieure à 5ppm (Fig. 3 : schéma de l'appareil).

e) - Spectromètres optiques

Nous avons travaillé sur poudre amalgamée avec du Nujol ou de l'huile Kelf. Les cellules étaient en fluorine ou en chlorure d'argent. Nous avons utilisé principalement un appareil Cary 14 (zone d'utilisation : 2,6 à 0,3 μ) et un appareil Perkin-Elmer 337 (zone d'utilisation : 25 à 2,5 μ).

f) - Balance magnétique

Les susceptibilité magnétiques ont été mesurées par la méthode de Faraday. L'échantillon est suspendu à un bras d'une balance enregistreuse, et il est soumis à un champ magnétique inhomogène produit par un électro-aimant. Un cryostat permettant une régulation de la température est logé entre les pièces polaires de l'électro-aimant.

- La balance est une balance enregistreuse Ugine-Eyraud [29]. La courbe d'étalonnage nous permet de détecter des variations de force comprises entre 0,05 et 0,1mg suivant la valeur de la force.

- L'intensité dans l'électro-aimant est fixée à mieux que 0,05 $\text{\AA}$.

- Le cryostat est un cryostat à azote liquide [30], [31].

La précision sur la température est de l'ordre de 0,5 $^{\circ}\text{C}$.

- DEUXIEME PARTIE -

FLUOROCOMPLEXES HYDRATES D' URANIUM IV
ET DE METAUX DIVALENTS

II.1.- PREPARATION

On mélange deux solutions saturées de tétrafluorure d'uranium et de difluorure métallique hydraté dans HF aqueux. Au bout d'un temps variant de quelques heures à quelques jours, il apparaît un précipité, produit de la réaction entre UF_4 et le difluorure métallique hydraté. Les différents hydrates obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$MnUF_6 \cdot 3H_2O^{(**)}$	$FeUF_6 \cdot 3H_2O$				$ZnUF_6 \cdot 3H_2O$
$MnUF_6 \cdot 5H_2O$	$FeUF_6 \cdot 5H_2O$	$CoUF_6 \cdot 5H_2O$			$ZnUF_6 \cdot 5H_2O^{(**)}$
	$FeU_2F_{10} \cdot 8H_2O$	$CoU_2F_{10} \cdot 8H_2O^{(*)}$	$NiU_2F_{10} \cdot 8H_2O^{(*)}$	$CuU_2F_{10} \cdot 8H_2O^{(*)}$	$ZnU_2F_{10} \cdot 8H_2O$

* [32], ** [33]

La proportion des deux solutions mélangées n'intervient pas dans la formule des composés obtenus.

Seules jouent la concentration en HF et la température des solutions. Nous avons travaillé en utilisant des concentrations en HF de 20 et 40% et nous avons fait varier les températures entre -20 et +40°C.

Par exemple , les conditions d'obtention des trois composés du zinc sont les suivantes.

$ZnUF_6 \cdot 3H_2O$: concentration en HF = 40%, température : 40°C
 $ZnUF_6 \cdot 5H_2O$: - - = 40%, - : 20°C
 $ZnU_2F_{10} \cdot 8H_2O$: - = 20%, - -20°C

Pour les composés du manganèse :

$\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: concentration en HF : 40%, température : 20°C

$\text{MnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: - : 20%, - : -20°C

Bien que nous n'ayons étudié systématiquement ce problème, tous les essais que nous avons faits nous permettent de dire que, pour un même métal M, nous avons :

$$\begin{array}{l} C_1 \gg C_2 \gg C_3 \\ \text{et} \\ \theta_1 \gg \theta_2 \gg \theta_3 \end{array}$$

C_1 et θ_1 , C_2 et θ_2 , C_3 et θ_3 étant les concentrations en HF et les températures utilisées respectivement pour l'obtention des hydrates $\text{MUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MUF}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

II.2.- ANALYSES CHIMIQUES

Les analyses chimiques donnent les résultats suivants :

		Teneurs pondérales		
		M%	U%	F%
$\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Th.	11,9	51,6	24,7
	Trouvé	12,8 $\pm$ 1,0	49,9 $\pm$ 2,0	24,1 $\pm$ 1,0
$\text{MnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Th.	11,0	47,9	23,0
	Trouvé	11,8 $\pm$ 1,0	47,5 $\pm$ 0,8	22,8 $\pm$ 0,5
$\text{FeUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Th.	11,2	47,8	22,9
	Trouvé	11,0 $\pm$ 0,8	47,0 $\pm$ 1,5	22,4 $\pm$ 0,8
$\text{ZnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Th.	12,9	46,9	22,5
	Trouvé	12,6 $\pm$ 1,0	47,0 $\pm$ 1,6	22,1 $\pm$ 0,8

		M% U% F%		
$\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Th.	6,8	54,8	21,9
	Trouvé	7,1 $\pm$ 0,4	55,3 $\pm$ 1,5	22,5 $\pm$ 1,0
$\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Th.	6,75	54,8	21,9
	Trouvé	6,7 $\pm$ 0,2	54,0 $\pm$ 1,4	22,0 $\pm$ 0,9
$\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Th.	7,3	54,5	21,7
	Trouvé	7,2 $\pm$ 0,3	55,4 $\pm$ 2,0	21,8 $\pm$ 0,9
$\text{ZnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Th.	12,9	46,9	22,5
	Trouvé	12,6 $\pm$ 1,0	47,0 $\pm$ 1,6	22,1 $\pm$ 0,8
$\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Th.	7,46	54,5	21,7
	Trouvé	7,2 $\pm$ 0,5	54,9 $\pm$ 1,0	21,9 $\pm$ 0,8

Les composés $\text{FeUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, qui ne figurent pas dans le tableau précédent, ont été obtenus en si petite quantité qu'il n'a pas été possible d'effectuer des dosages. On a pu cependant les identifier par leur diagramme de diffraction X car ils sont isomorphes d'autres composés obtenus (voir ci-après le § radiocristallographie).

Le nombre de molécules d'eau par molécule de produit n'a été obtenu que par différence. Nous n'avons pas pu utiliser la méthode classique de Karl Fischer pour le dosage de l'eau, car tous ces produits sont insolubles dans le milieu réactionnel pyridine-anhydride sulfureux-iode.

II.3.- THERMOLYSE

Tous les composés obtenus étant des hydrates, il nous a semblé intéressant d'étudier de quelle façon ils perdent leur eau et notamment si la thermolyse conduit simplement à des hydrates inférieurs, puis à des complexes anhydres, ou si elle s'accompagne d'une hydrolyse avec dégagement de HF.

A.- Spectrométrie de masse à temps de vol

L'échantillon est chauffé sous vide et l'on dose qualitativement l'eau et le fluor sous la forme de molécules ionisées H_2O^+ et HF^+ . La vitesse de chauffage est de $20^\circ C/mn$. Pour tous les composés, la quantité de HF dégagé semble négligeable par rapport à la quantité d'eau. La Fig. 4 montre les proportions relatives d'eau et de HF dégagés dans le cas de $NiU_2F_{10}.8H_2O$. La déshydratation se fait en deux grandes étapes comme nous le verrons au § II.3.c.

B.- Analyse chimique du HF dans les gaz dégagés

L'analyse du HF dégagé, lors du chauffage des produits sous courant d'azote sec confirme le précédent résultat. La quantité de HF dans les gaz varie de 0,5 à 2% de la masse gazeuse totale dégagée. On peut donc dire que l'hydrolyse des produits est négligeable lors de la thermolyse.

C.- Thermogravimétrie et analyses thermiques différentielles couplée

Toutes les mesures ont été effectuées sur une thermobalance METTLER (voir chapitre I). Nous avons utilisé les caractéristiques de fonctionnement suivantes :

- Poids des échantillons : 50 à 150mg
- Vitesse de chauffage : $6^\circ C/mn$
- Débit du courant d'azote sec : 6 l/h

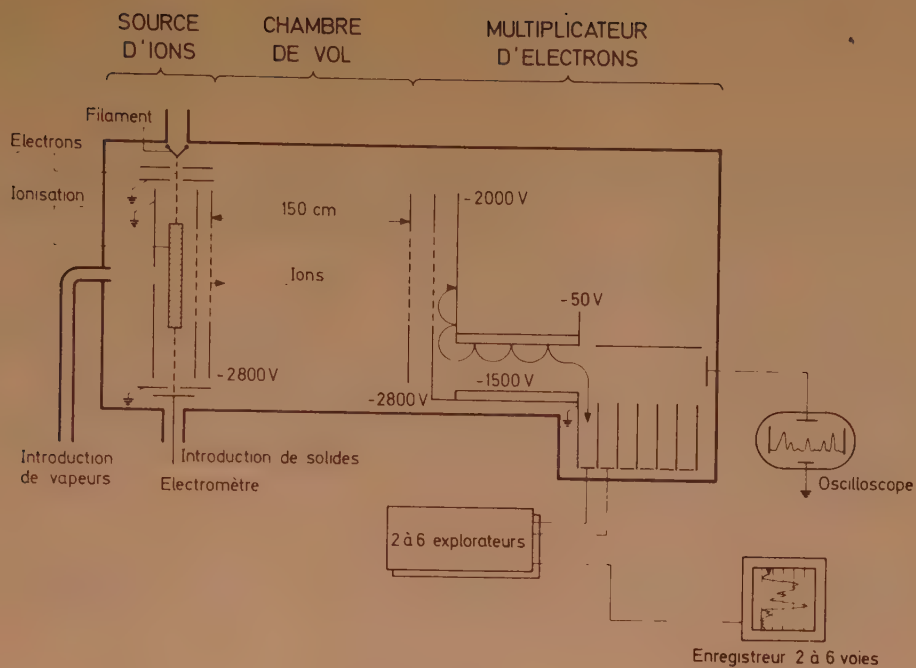


FIGURE 3

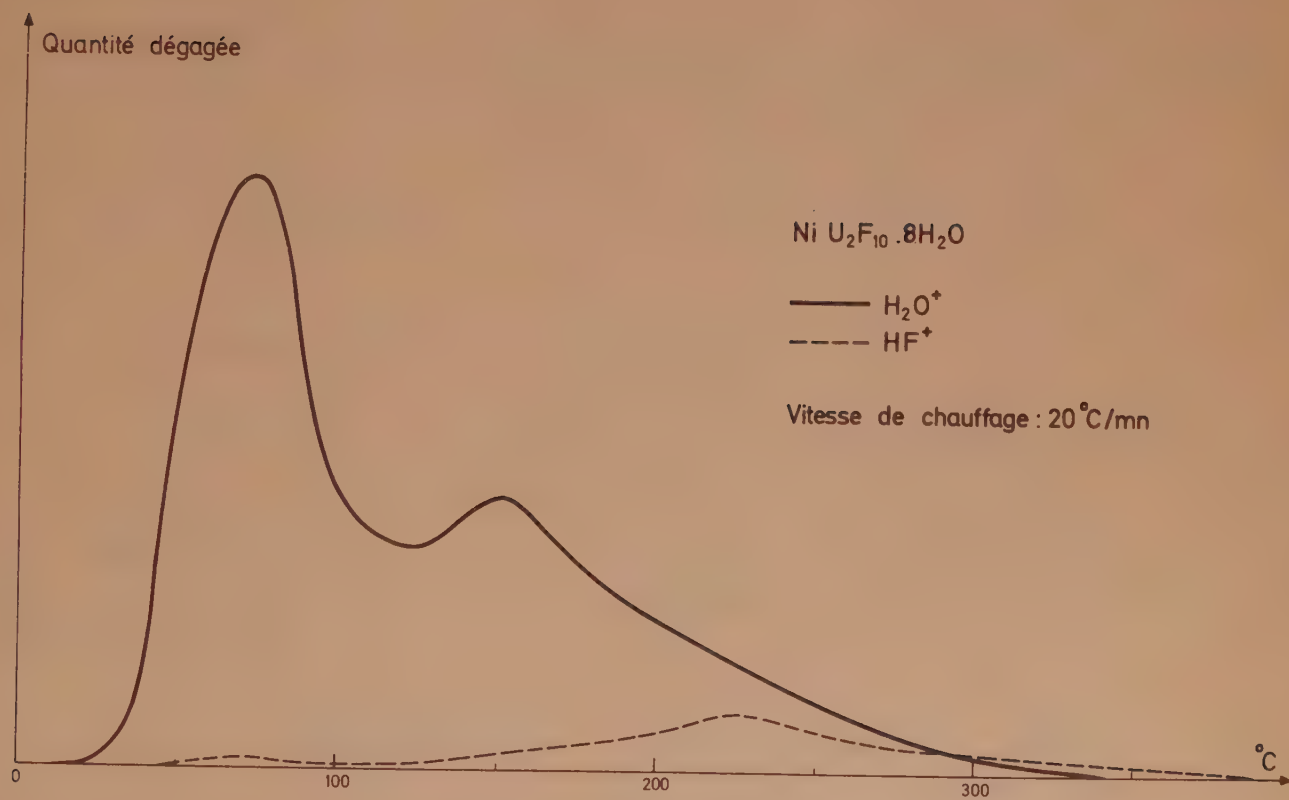


FIGURE 4

Fig. 3 - Schéma du spectromètre de masse à "temps de Vol".

Fig. 4 - Mesure par spectrométrie de masse à "temps de Vol"

- Domaine de mesure ATD : $100\mu V$
- Sensibilité TG : $0,02mg$

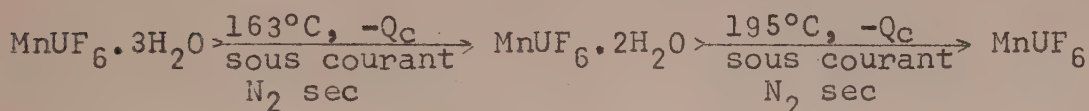
Les différents composés obtenus ont été identifiés par analyses chimiques et radiocristallographiques.

- Cas de $MnUF_6 \cdot 3H_2O$

$MnUF_6 \cdot 3H_2O$ se déshydrate en deux temps, perdant successivement une puis deux molécules d'eau. La Fig. 5 représente son thermogramme. Nous avons :

	Pics endothermiques °C	Perte de poids observée (%)	Perte de poids théorique (%) $\rightarrow -xH_2O$
$MnUF_6 \cdot 3H_2O$ {	163 ± 4	$3,9 \pm 0,1$	$3,90 \rightarrow -1H_2O$
	195 ± 2	$7,5 \pm 0,3$	$7,80 \rightarrow -2H_2O$
		$11,4 \pm 0,4$	$11,70 \rightarrow -3H_2O$

Nous avons pu isoler l'hydrate à $2H_2O$ et le composé anhydre. On peut écrire le schéma de déshydratation suivant :



- Cas des hydrates de type $MUF_6 \cdot 5H_2O$

La déshydratation s'effectue en deux temps. Quatre molécules d'eau sont d'abord perdues pour donner des monohydrates $MUF_6 \cdot H_2O$. Le départ de la dernière molécule d'eau entraîne ensuite la rupture du complexe. On obtient alors un mélange d' UF_4 et de fluorure métallique. La Fig. 6 représente les thermogrammes de $MnUF_6 \cdot 5H_2O$, $FeUF_6 \cdot 5H_2O$ et $ZnUF_6 \cdot 5H_2O$.

	Pics endothermiques °C	Perte de poids observé %	Perte de poids théorique (%) $\rightarrow -xH_2O$
$MnUF_6 \cdot 5H_2O$ {	145 ± 5	$14,3 \pm 0,3$	$14,48 \rightarrow -4H_2O$
	258 ± 7	$3,7 \pm 0,2$	$3,62 \rightarrow -1H_2O$
		$18,0 \pm 0,5$	$18,10 \rightarrow -5H_2O$

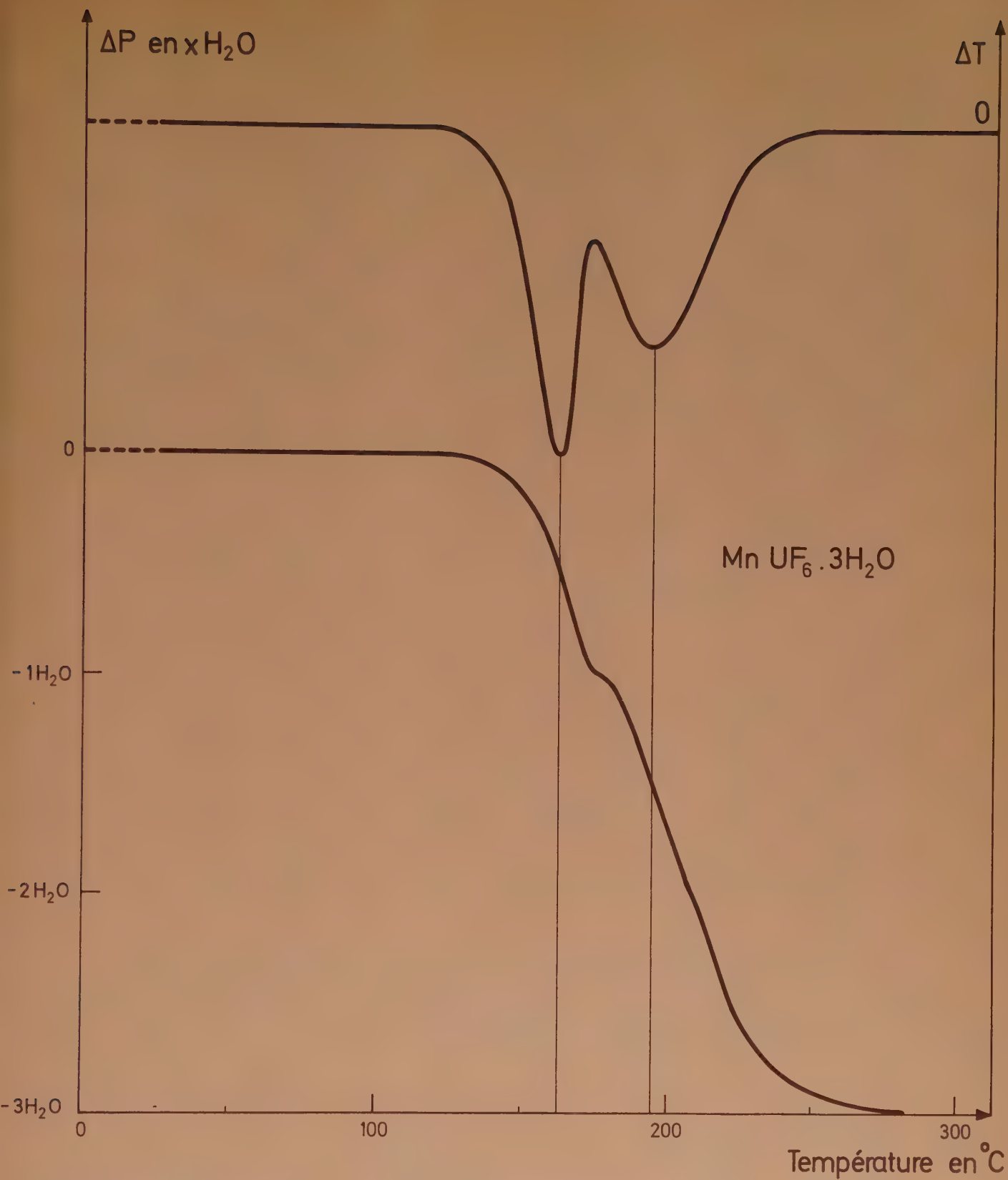


Figure 5.

Thermogramme de $\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

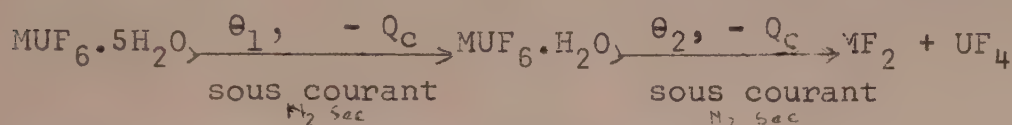
- Débit d'azote sec : 6 l/h

- Vitesse de chauffage : $6^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

$\text{FeUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 140 \pm 5 \\ 285 \pm 4 \end{array} \right\}$	$14,2 \pm 0,4$	$14,46 \rightarrow -4\text{H}_2\text{O}$
		$3,7 \pm 0,3$	$3,61 \rightarrow -1\text{H}_2\text{O}$
		$17,9 \pm 0,7$	$18,07 \rightarrow -5\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 145 \pm 3 \\ 242 \pm 5 \\ 261 \pm 4 \end{array} \right\}$	$14,1 \pm 0,2$	$14,19 \rightarrow -4\text{H}_2\text{O}$
		$3,9 \pm 0,4$	$3,54 \rightarrow -1\text{H}_2\text{O}$
		$18,0 \pm 0,6$	$17,73 \rightarrow -5\text{H}_2\text{O}$

Il est à remarquer que dans le cas de $\text{ZnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la courbe d'ATD permet de supposer que l'on passe par un hydrate à $0,5\text{H}_2\text{O}$. Nous avons essayé d'obtenir cet hydrate en arrêtant le chauffage entre les deux pics à 242°C et 261°C , mais le produit était toujours un mélange de $\text{ZnUF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d' UF_4 et de ZnF_2 .

On peut écrire le schéma général de deshydratation :



Cas des hydrates de type $\text{MU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

La Fig. 7 représente les thermogrammes de $\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Les courbes d'ATD.ATG laissent prévoir d'un hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ et un hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ pour les trois composés. Nous n'avons cependant pas pu isoler $\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous avons toujours obtenu des mélanges d'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$, d' UF_4 et de fluorure métallique. C'est seulement dans l'étude de la deshydratation de $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ que nous avons isolé $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Quant à $\text{FeU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, il se deshydrate lentement à l'air pour donner $\text{FeU}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

	Pics endothermiques $^\circ\text{C}$	Perte de poids observé (%)	Perte de poids théorique(%) $\rightarrow$ $-x\text{H}_2\text{O}$
$\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 126 \pm 5 \\ 186 \pm 6 \\ 224 \pm 2 \end{array} \right\}$	$8,2 \pm 0,2$	$8,28 \rightarrow -4\text{H}_2\text{O}$
		$8,4 \pm 0,2$	$8,28 \rightarrow -4\text{H}_2\text{O}$
		$16,6 \pm 0,4$	$16,56 \rightarrow -8\text{H}_2\text{O}$
$\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 139 \pm 4 \\ 235 \pm 4 \\ 267 \pm 2 \end{array} \right\}$	$8,4 \pm 0,2$	$8,29 \rightarrow -4\text{H}_2\text{O}$
		$8,5 \pm 0,3$	$8,29 \rightarrow -4\text{H}_2\text{O}$
		$16,9 \pm 0,5$	$16,58 \rightarrow -8\text{H}_2\text{O}$

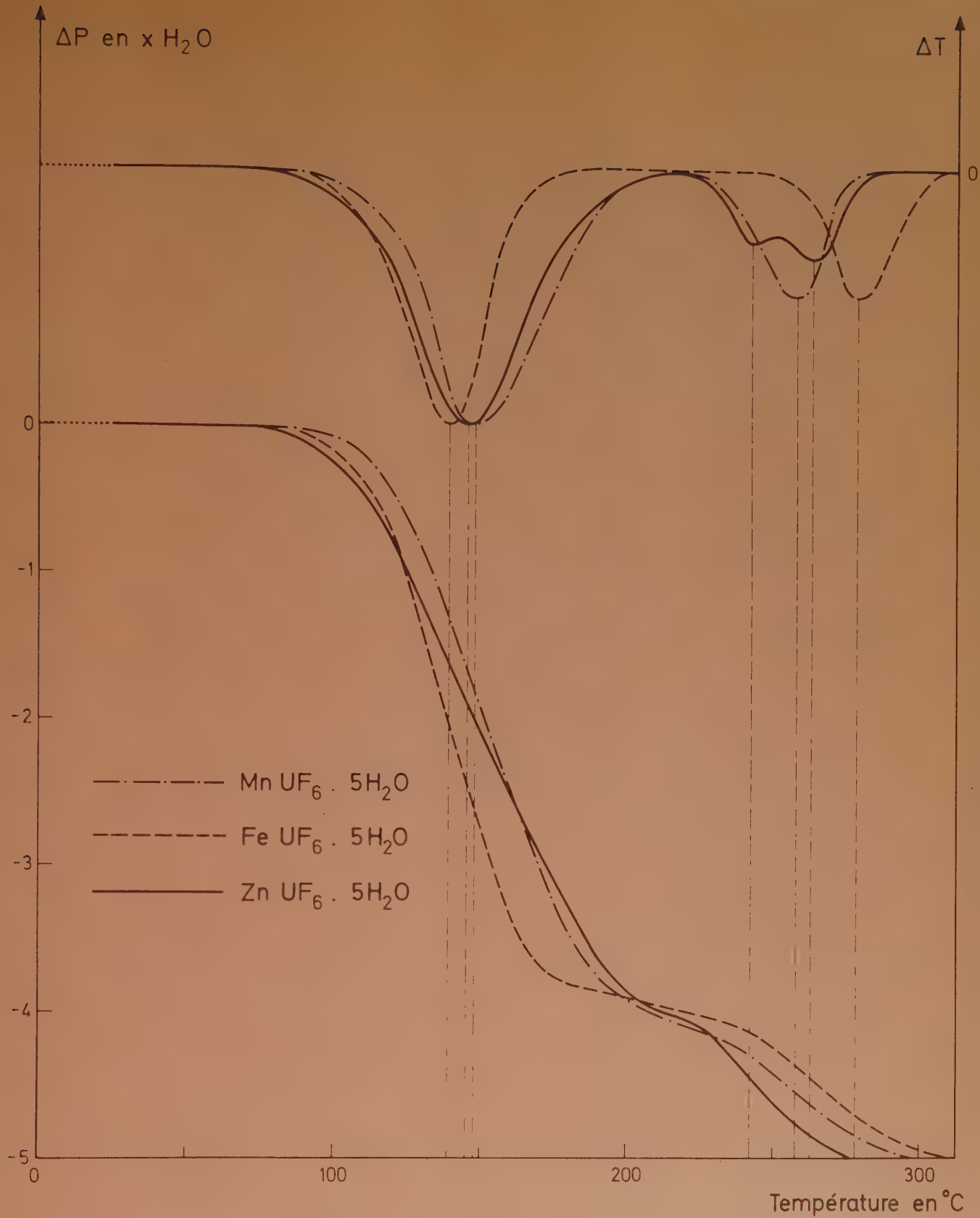


Figure 6.

Thermogrammes des Composés de type $\text{MUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- Débit d'azote sec : 6 l/h.

- Vitesse de chauffage : $6^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

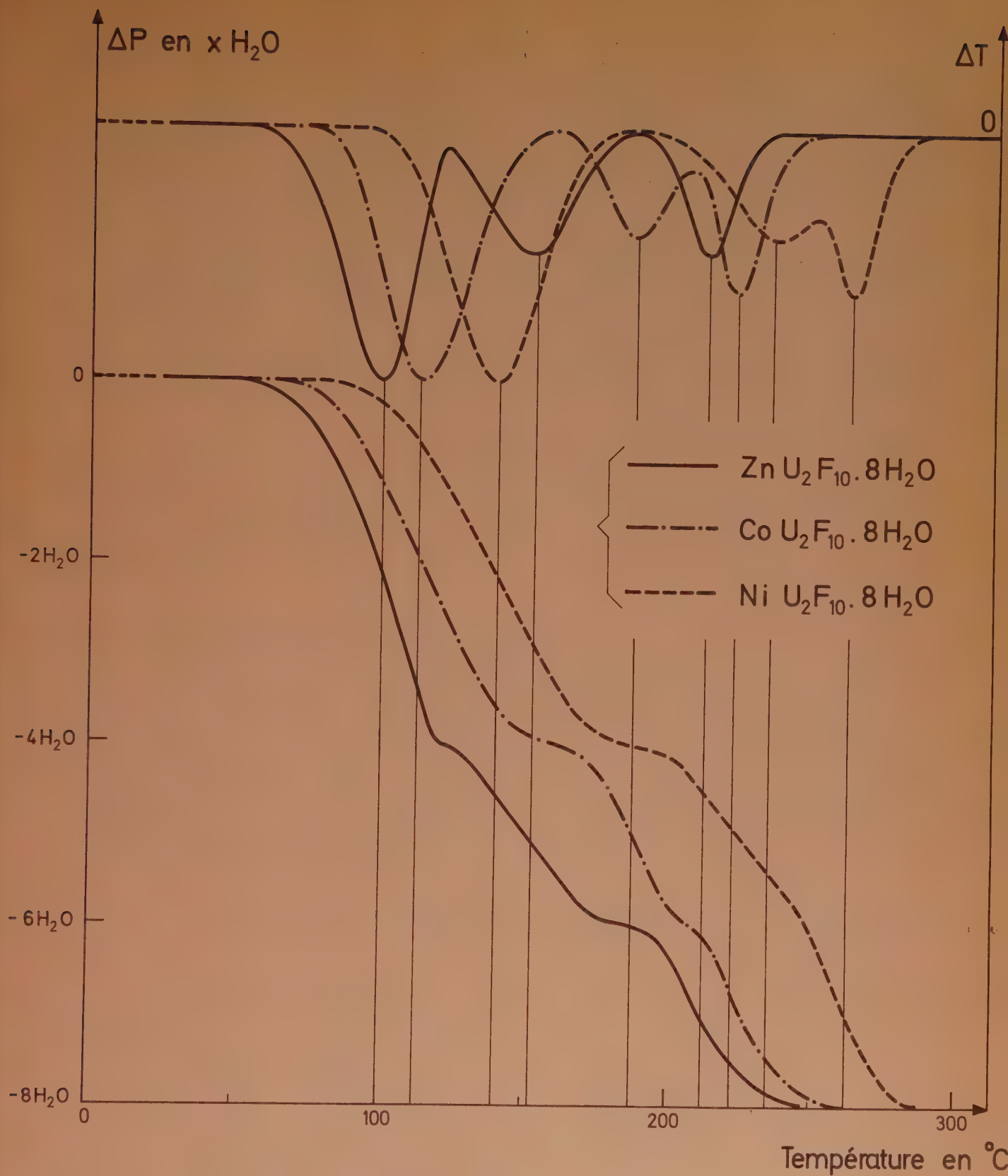


Figure 7.

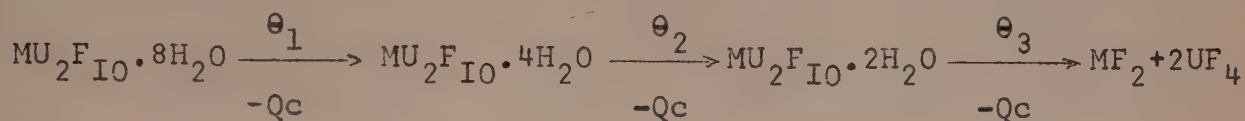
Thermogrammes des composés de type $MU_2F_{10} \cdot 8H_2O$.

- Débit d'Azote sec : 6 l/h

- Vitesse de chauffage : $6^{\circ}C/mn$

$\text{ZnUF}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	100 ± 5	$8,2 \pm 0,2$	$8,22 \longrightarrow -4\text{H}_2\text{O}$
	152 ± 3	$4,2 \pm 0,2$	$4,11 \longrightarrow -2\text{H}_2\text{O}$
	212 ± 4	$3,9 \pm 0,3$	$4,11 \longrightarrow -2\text{H}_2\text{O}$
		$16,3 \pm 0,7$	$16,44 \longrightarrow -8\text{H}_2\text{O}$

Pour ces composés, nous pouvons écrire le schéma général de déshydratation :



Il faut noter que, comme dans le cas des hydrates de type $\text{MUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la déshydratation complète entraîne la rupture du complexe et que le produit final est un mélange d' UF_4 et de fluorure métallique.

Cas particulier de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Ce composé a un comportement différent des autres hydrates de type $\text{MU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Il perd d'abord 2 molécules d'eau pour donner l'hydrate $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis trois autres molécules d'eau pour donner $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La perte des trois dernières molécules d'eau s'accompagne de la rupture du complexe. La Fig. 8 représente le thermogramme de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Nous avons :

	Pics endothermiques °C	Perte de poids observé (%)	Perte de poids théorique (%) $-x\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	90 ± 4	$4,1 \pm 0,2$	$4,12 \longrightarrow -2\text{H}_2\text{O}$
	128 ± 4	$6,2 \pm 0,2$	$6,18 \longrightarrow -3\text{H}_2\text{O}$
	168 ± 3	$6,0 \pm 0,3$	$6,18 \longrightarrow -8\text{H}_2\text{O}$
	216 ± 4	$16,3 \pm 0,7$	$16,48 \longrightarrow -8\text{H}_2\text{O}$

La courbe d'ATD permet de penser qu'il existe un hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ mais, en arrêtant le chauffage pour essayer de l'obtenir, nous avons toujours obtenu un mélange d'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ et d'hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$.

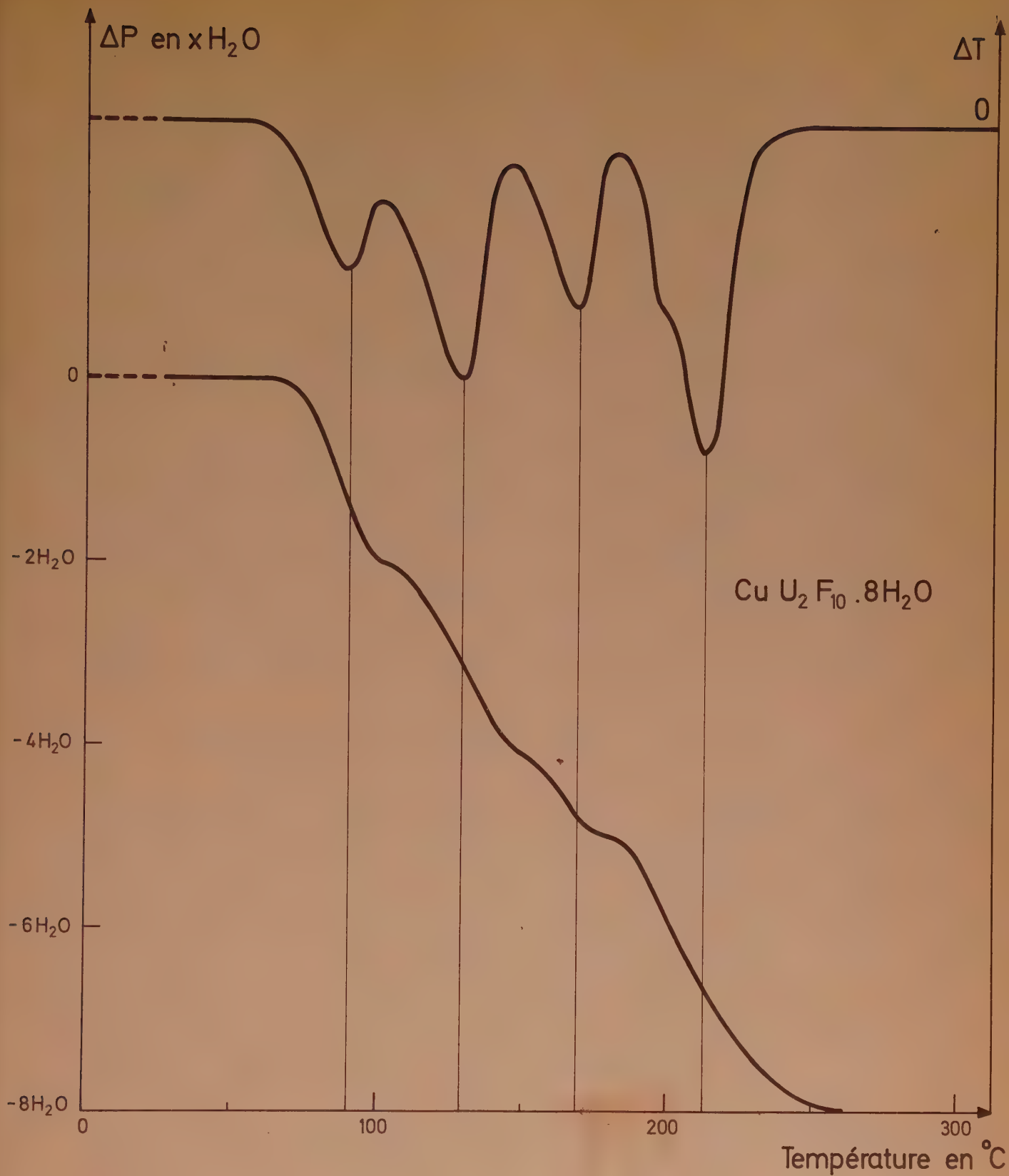


Figure 8.

Thermogramme de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

- Débit d'Azote sec : 6 l/h
- Vitesse de Chauffage : $6^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

Il est à remarquer que $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est l'hydrate le plus stable à température ambiante. En effet l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ perd 2 molécules d'eau par simple broyage à température ambiante, tandis que l'hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$ se réhydrate à l'air à température ordinaire pour redonner $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

II.4.- RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Tous les hydrates précipitent sous forme de petits monocristaux (voir clichés 1,2 et 3), ce qui nous a permis, par des diagrammes de Laue, cristaux tournants et Weissenberg, de déterminer la symétrie et les dimensions des mailles et d'indexer les diagrammes Debye -Scherrer. Les diagrammes de poudre, exploitables jusqu'à des angles de l'ordre de $30-35^\circ$, ne permettent pas d'améliorer la précision des paramètres [34]. Cette précision est de l'ordre de 1% .

A.- Hydrates de type $\text{MUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Les trois hydrates $\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes (voir clichés n° 7, 8, et 9 des diagrammes Debye-Scherrer). Les cristaux ont la forme d'aiguilles larges à base pseudo-hexagonale (cliché n° I), dont la symétrie est monoclinique, l'axe binaire se situant dans le plan de base. Le cliché n° 4 représente le diagramme de Laue en retour sur $\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, l'axe binaire étant parallèle au faisceau incident, et les clichés n° 5 et 6 les diagrammes de Weissenberg des strates hko et hkl obtenus par rotation autour de l'axe $[00L]$ de $\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

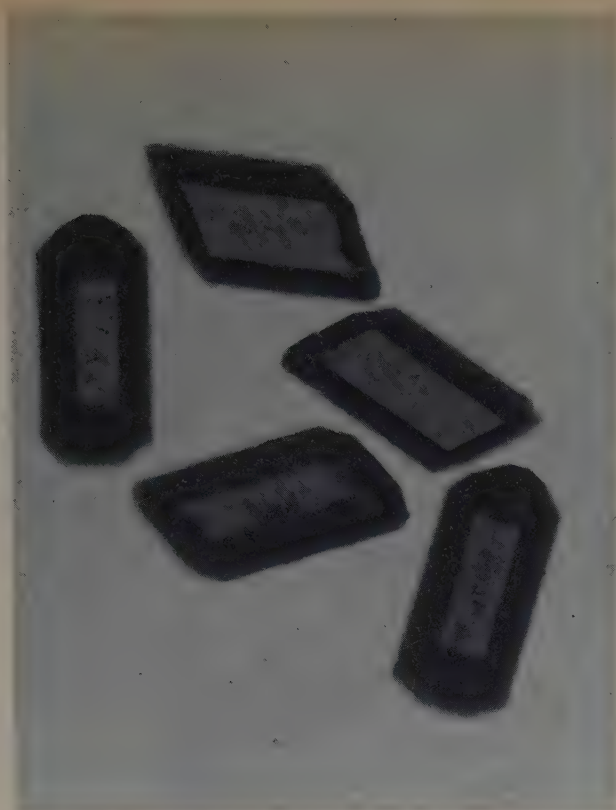
Les conditions de réflexions observées sont les suivantes

$$\text{hkl} : h + k = 2n$$

$$\text{hol} : (h = 2n), l = 2n$$

$$\text{oko} : (k = 2n)$$

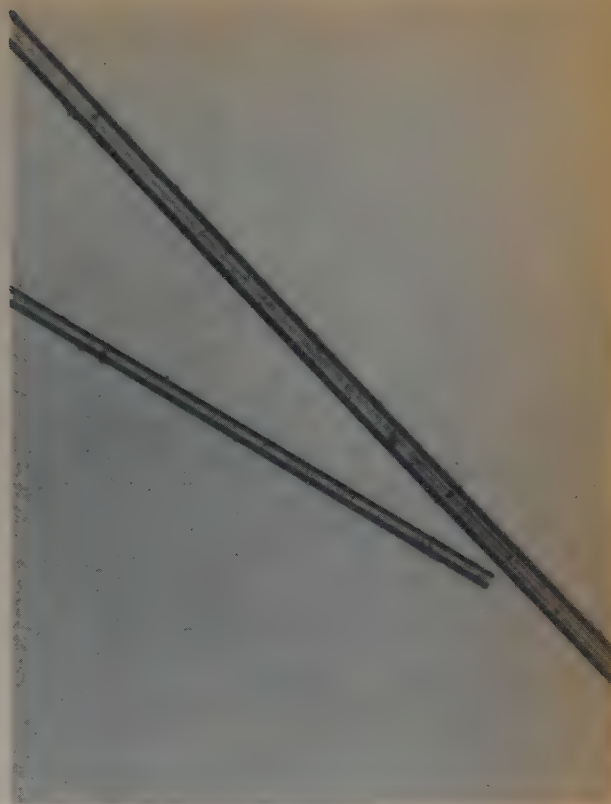
Elles conduisent au groupe spatial $C2/c$. Les paramètres des mailles sont donnés dans le tableau suivant :



Cliché n° 1

x 120

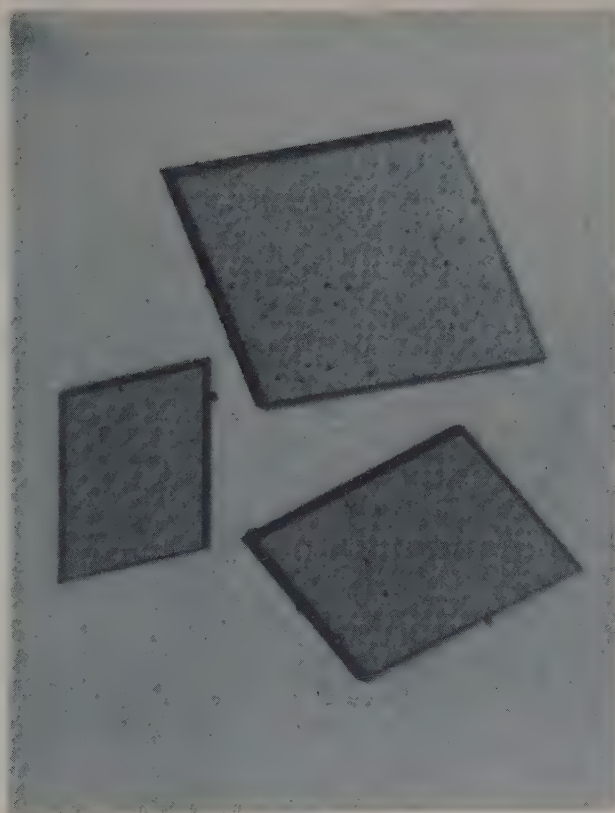
Monocristaux de $\text{MnUF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



Cliché n° 2

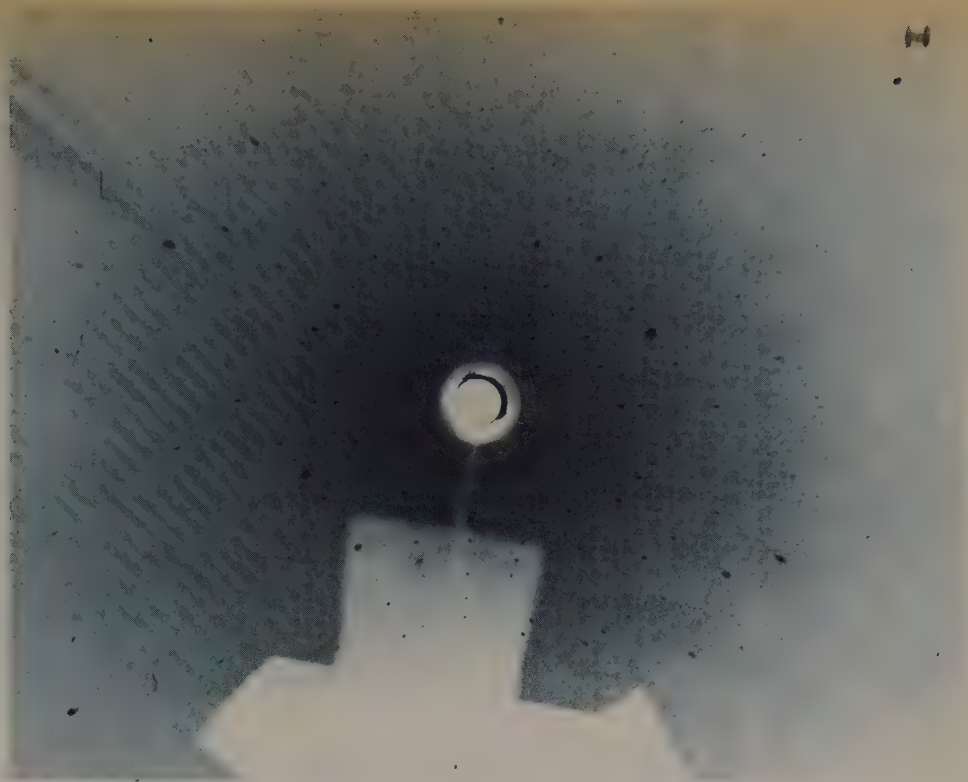
x 120

Monocristaux de $\text{FeUF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$



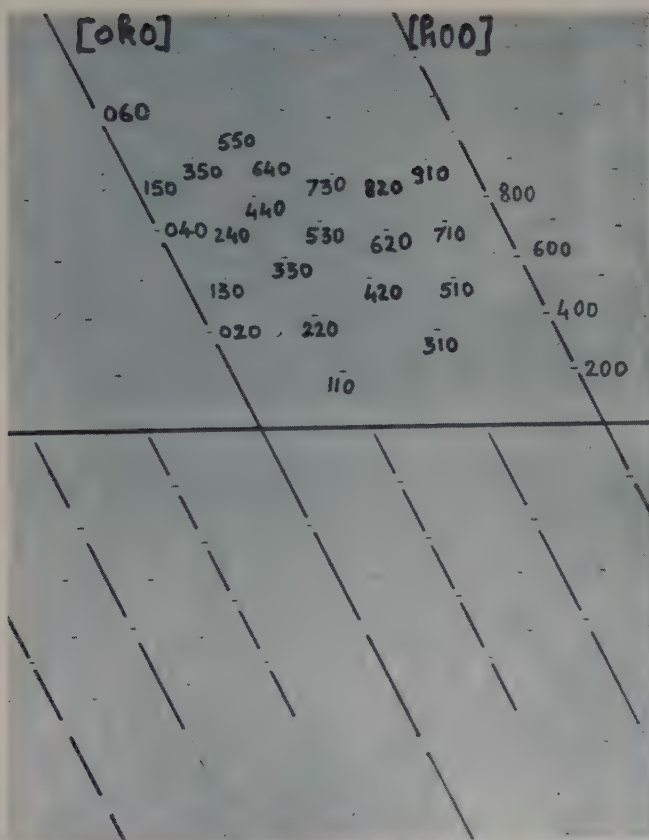
Cliché n° 3

x 120



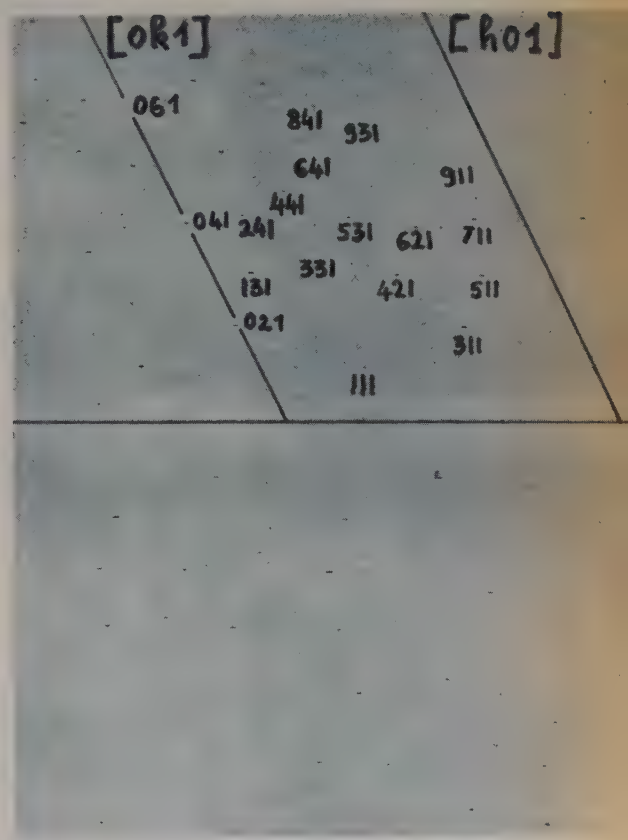
Cliché n° 4

Diagramme de Laue en retour sur $\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
L'axe binaire est parallèle au faisceau incident



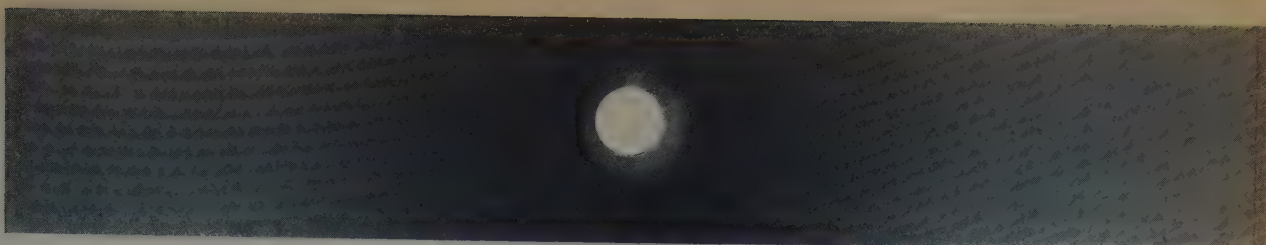
Cliché n° 5

Strate équatoriale réflexions $hk0$

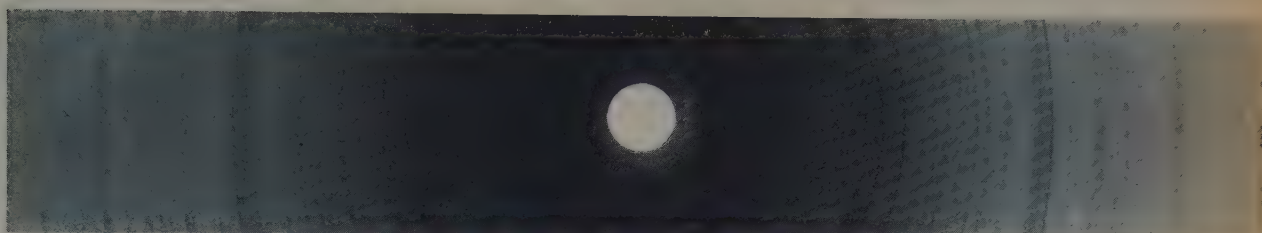


Cliché n° 6

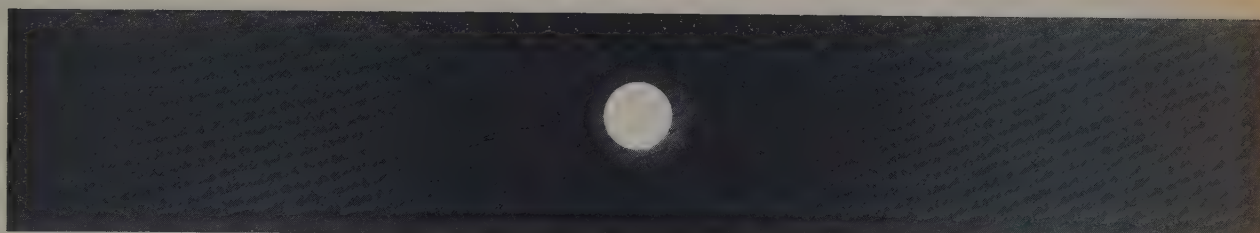
Strate 1 réflexions $hk1$



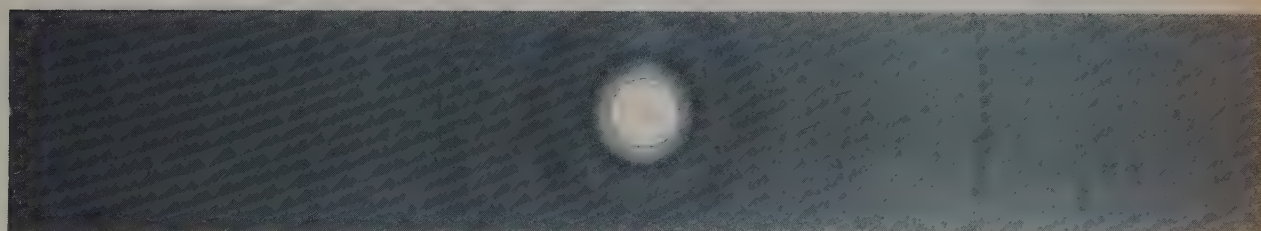
Cliché n° 7 - $\text{MnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)



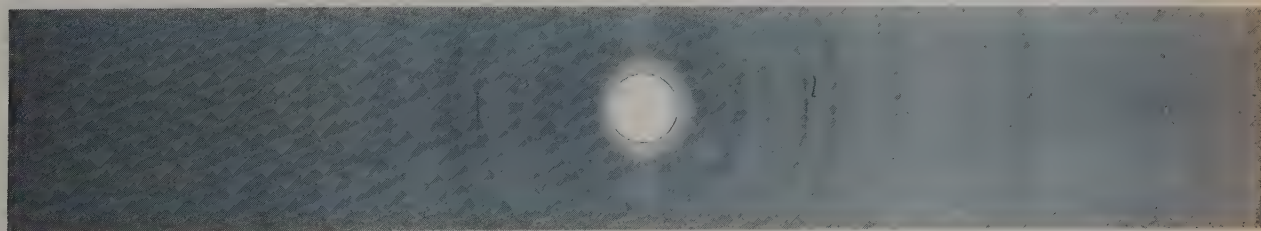
Cliché n° 8 - $\text{FeUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)



Cliché n° 9 - $\text{ZnUF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)



Cliché n° 10 - $\text{MnUF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)



Paramètres	MnUF ₆ .3H ₂ O (*)	FeUF ₆ .3H ₂ O	ZnUF ₆ .3H ₂ O
a (Å)	12,37	12,27	12,20
b (Å)	6,98	6,93	6,93
c (Å)	8,06	8,01	7,96
β (°)	93°,20	92°,70	92°,72
Z mol./maille	4	4	4
d _{mesurée}	4,41 + 0,02		
d _{calculée}	4,398	4,508	4,657

(*) [35]

Les diagrammes Debye-Scherrer et leurs indexations sont donnés en Annexe I ainsi que ceux de MnUF₆.2H₂O et MnUF₆ (voir clichés n° 10 et 11).

B.- Hydrates de type MUF₆.5H₂O

Les quatres composés MnUF₆.5H₂O, FeUF₆.5H₂O, CoUF₆.5H₂O et ZnUF₆.5H₂O sont isomorphes (voir cliché n° 12). Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles très longues dont l'axe de croissance est l'axe c d'un réseau orthorhombique (voir cliché n° 2).

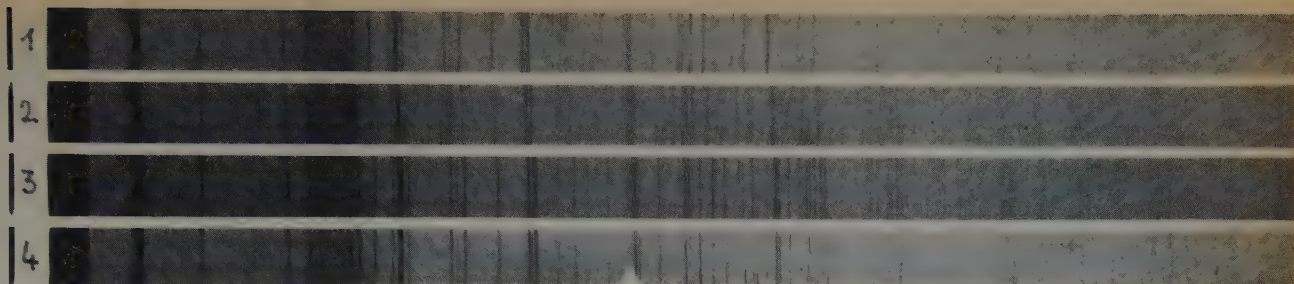
Les règles observées par l'existence des réflexions sur les diagrammes de Weissenberg sont :

$$hkl : h + k = 2n$$

$$hol : (h = 2n), l = 2n$$

Elles conduisent à deux groupes spatiaux indiscernables :

$$Cmc2_1 \text{ ou } Cmc m$$



Cliché n° 12 -

Chambre Guinier - de Wolff

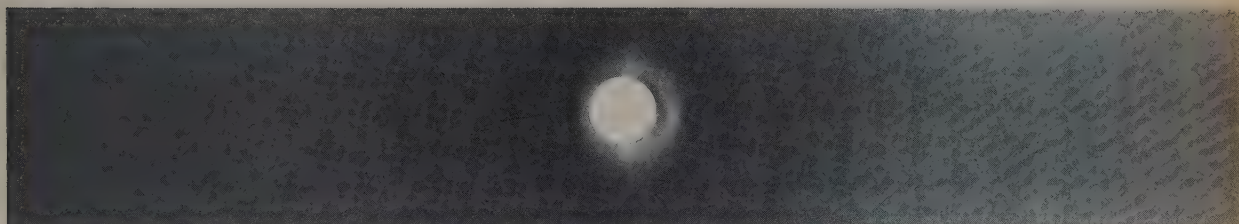
1) $\text{MnUF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

2) $\text{FeUF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

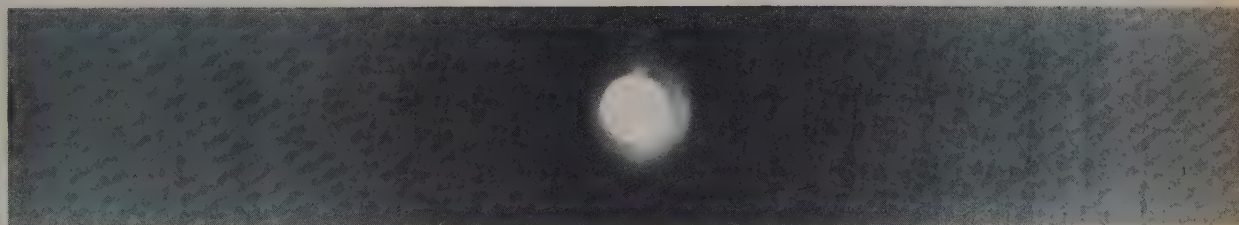
3) $\text{CoUF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

4) $\text{ZnUF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

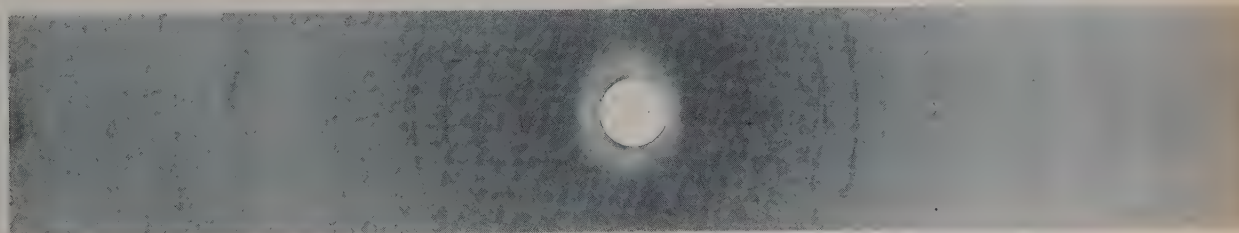
Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)



Cliché n° 13 - $\text{MnUF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)



Cliché n° 14 - $\text{FeUF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)



Paramètres	MnUF ₆ .5H ₂ O	FeUF ₆ .5H ₂ O	CoUF ₆ .5H ₂ O	ZnUF ₆ .5H ₂ O(*)
a (Å)	14,45	14,06	14,45	14,34
b (Å)	15,87	15,85	15,71	15,72
c (Å)	8,13	8,08	8,04	8,05
z mol./maille	8	8	8	8
d _{observée}	3,25 ± 0,03	3,68 ± 0,03		3,71 ± 0,02
d _{calculée}	3,540	3,672	3,646	3,720

(*) L 35 J

Les hydrates intermédiaires MnUF₆.H₂O, FeUF₆.H₂O et ZnUF₆.H₂O sont aussi isomorphes (voir clichés n° 13, 14, et 15). Les diagrammes de poudre des hydrates à 5H₂O et à 1H₂O sont donnés en annexe I.

C.- Hydrates de type MU₂F₁₀.8H₂O

Ces hydrates précipitent sous forme de petites plaquettes monocristallines (cliché n° 3). FeU₂F₁₀.8H₂O, CoU₂F₁₀.8H₂O(*), NiU₂F₁₀.8H₂O(*) et ZnU₂F₁₀.8H₂O sont isomorphes. Le cliché n° 16 représente le diagramme D-S de NiU₂F₁₀.8H₂O. Les diagrammes de Laue montrent que la symétrie est monoclinique.

Les conditions de réflexions observées ,

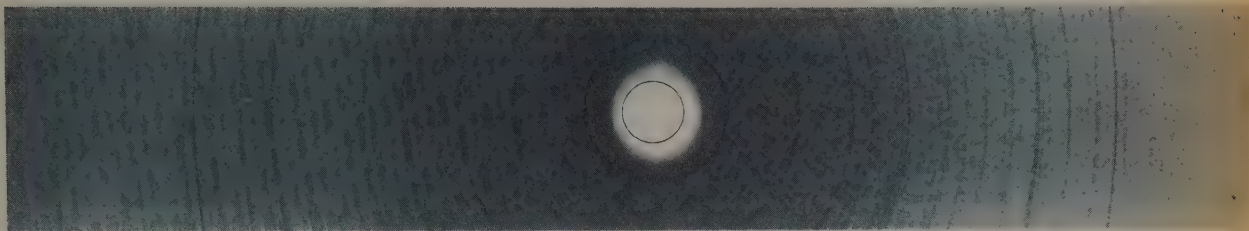
hkl ; pas de conditions

hol ; l = 2n

oko ; k = 2n

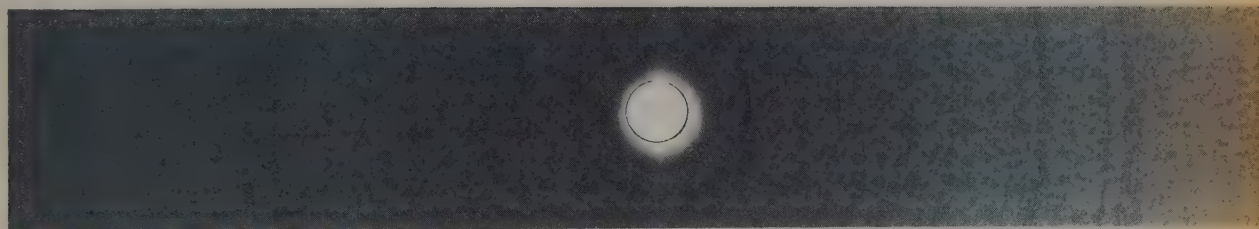
conduisent sans ambiguïté au groupe spatial P2₁/C.

Diagrammes Debye - Scherrer



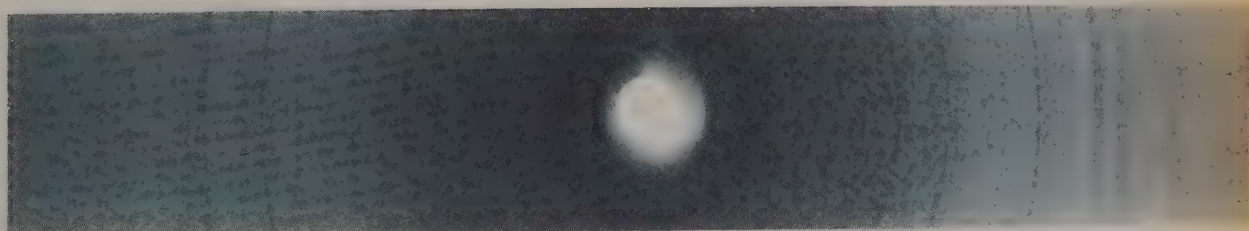
Cliché n° 16 - $\text{Ni U}_2\text{F}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)

Les composés $\text{FeU}_2\text{F}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes



Cliché n° 17 - $\text{Ni U}_2\text{F}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)

Les composés $\text{FeU}_2\text{F}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes



Cliché n° 18 - $\text{Zn U}_2\text{F}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$)

Paramètres	$\text{FeU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
a (Å)	11,07	11,07	11,05	11,05
b (Å)	7,11	7,10	7,08	7,11
c (Å)	8,75	8,81	8,86	8,80
β (°)	94°,17	94°,10	93°,20	93°,78
zmol./ maille	2	2	2	2
$d_{\text{mesurée}}$		4,16±0,02	4,17±0,02	4,22±0,03
$d_{\text{calculée}}$	4,186	4,178	4,168	4,214

(*) [36]

Les hydrates $\text{FeU}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont aussi isomorphes. Le cliché n° I7 représente le diagramme Debye-Scherrer de $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le cliché n° I8 celui de $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

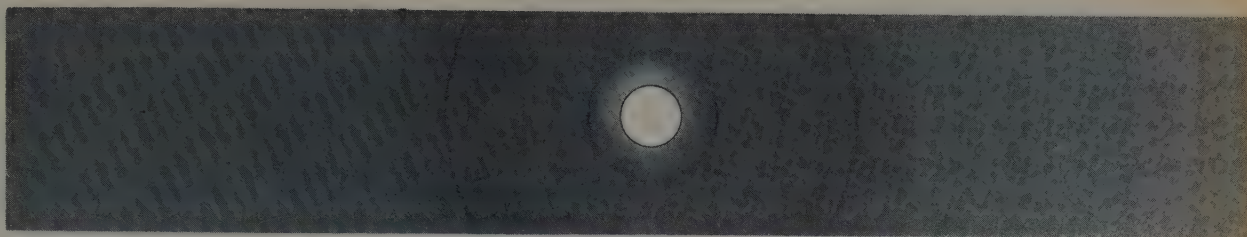
Les dépouillements des diagrammes D - S des différents hydrates sont donnés en annexe I.

Cas particulier de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

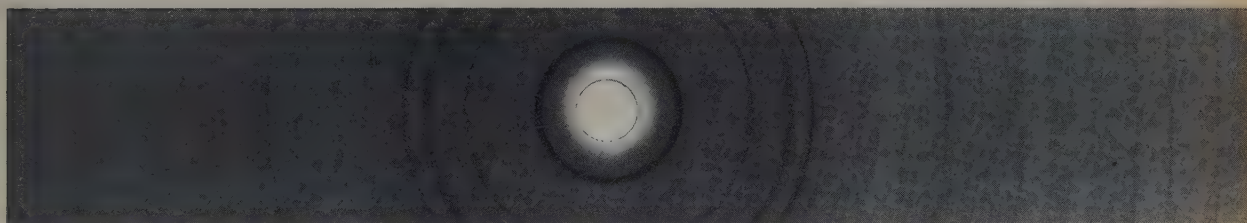
Comme nous l'avons déjà vu dans le cas de la thermolyse, $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est différent des autres hydrates de type $\text{MU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Les études radiocristallographiques doivent être effectuées dans une pièce dont la température se situe aux alentours de 14°C, car même à l'état de monocristaux, $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate lentement pour donner le $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La maille de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est orthorhombique. Les conditions de réflexions observées ($h + k + l = 2n$) sur les diagrammes de Weissenberg conduisent à un groupe spatial qui peut être I_{222} , I_{2I} , $2I$, $2I'$, $I_{m,m,2}$ ou I_{mmm} .

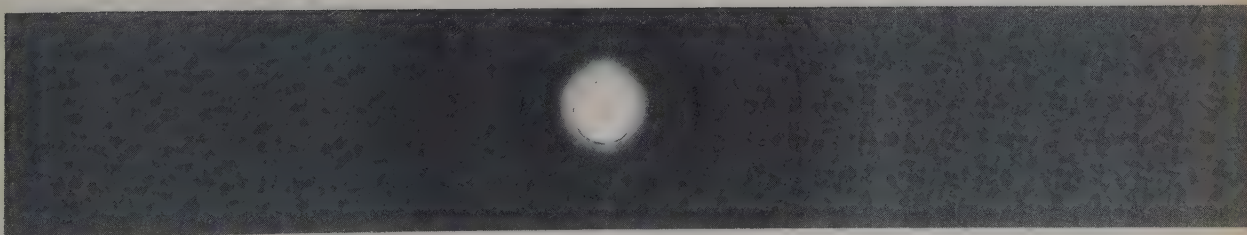
Diagrammes Debye-Scherrer



Cliché n° 19 - $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)



Cliché n° 20 - $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)



Cliché n° 21 - $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)

Les valeurs des paramètres de maille sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = 20,78 \text{ \AA} & z = 4 \text{ mol/maille} \\ b = 7,16 \text{ \AA} & d_{\text{obs.}} = 4,48 \pm 0,04 \\ c = 8,73 \text{ \AA} & d_{\text{calc.}} = 4,466 \end{array} \right.$$

La similitude des dimensions des axes dans les plans (100), ainsi que les fortes intensités des réflexions correspondantes, respectivement 200 et 400 pour $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 100 et 200 dans le cas des autres hydrates de type $\text{MU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, permettent de penser que des plans identiques contenant les atomes d'uranium se retrouvent dans les deux types de structure.

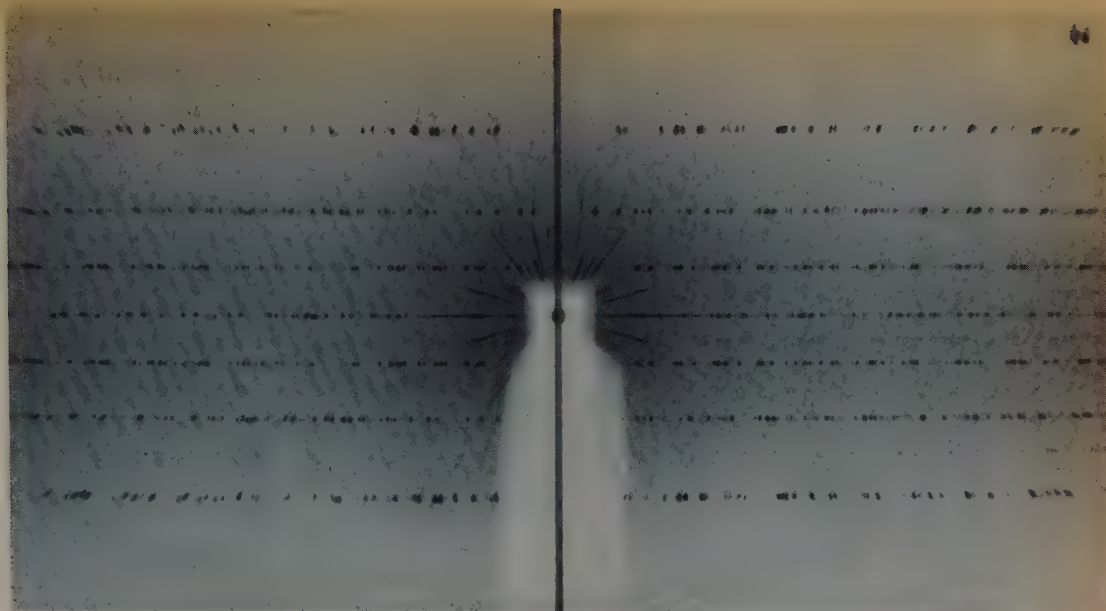
En fait, la maille ainsi décrite est une pseudo-maille. Lorsque l'on fait des diagrammes de cristaux tournants autour de a et b en utilisant des temps de poses de l'ordre de 48 H, on observe qu'entre deux strates de forte intensité apparaît une autre strate, d'intensité extrêmement faible (voir cliché n° 22).

On peut décrire une maille réelle, monoclinique, dont les paramètres sont :

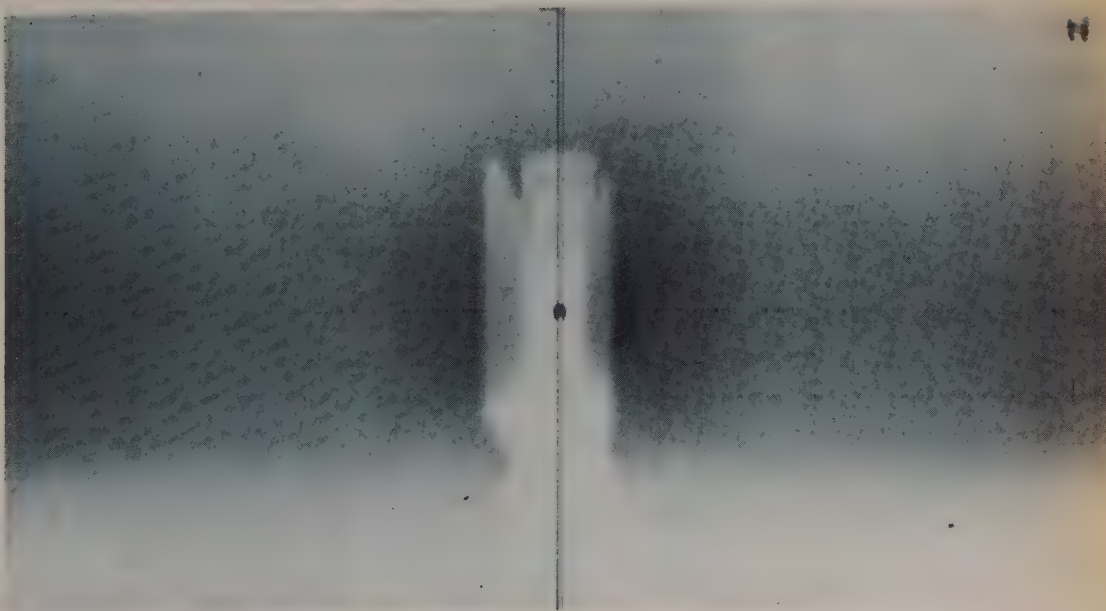
$$\left\{ \begin{array}{ll} a_1 = \frac{a}{\sin.\beta} = 22,54 \text{ \AA} \\ b_1 = 2b = 14,32 \text{ \AA} \\ c_1 = c = 8,73 \text{ \AA} \\ \beta = 112^\circ,87 \end{array} \right.$$

Nous n'avons pas pu déterminer le groupe spatial de cette maille réelle étant donné la trop faible intensité diffusée par les réflexions des strates de surstructure.

Ce phénomène de surstructure se rencontre dans les composés d'uranium. Un exemple récent est celui du fluoxyuranate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ étudié par Nguyen Quy Dao [37]. Cet auteur a mis en évidence, dans le cas de $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, une surstructure du cristal avec une pseudo-maille orthorhombique ayant pour paramètres.



Cliché n° 22 - Cristal tournant autour de l'axe $[010]$ de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pseudo-période : $7,16 \text{ \AA}$
Période réelle : $2 \times 7,16 = 14,32 \text{ \AA}$



Cliché n° 23 - Cristal tournant autour de l'axe $[110]$ de $\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Pseudo-période : $4,166 \text{ \AA}$
Période réelle : $3 \times 4,166 = 12,50 \text{ \AA}$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 9,73 \text{ \AA} \\ b = 9,46 \text{ \AA} \\ c = 9,39 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

et une maille réelle monoclinique, dont les paramètres sont les suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a' = 3a = 29,22 \text{ \AA} \\ b' = b = 9,48 \text{ \AA} \\ c' = \frac{c}{\sin \beta} = 13,51 \text{ \AA} \\ \beta = 136^{\circ}07' \end{array} \right.$$

Les clichés n° 19, 20 et 21 représentent les diagrammes Debye-Scherrer de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Leurs dépouillements sont donnés en annexe I

II.5.- SPECTRES OPTIQUES

Outre le fait de vérifier la présence de l'eau dans les différents produits (Bande large de valence vers 3300cm^{-1} et bande étroite de déformation à 1630cm^{-1}) les spectres optiques étaient susceptibles d'apporter des indications concernant l'entourage des cations divalents. Nous avons travaillé sur poudre amalgamée au nujol ou à l'huile Kel F, avec une cellule en fluorine. Malheureusement les bandes d'absorption dues à l'U(IV) masquent les bandes d'absorption possibles des cations divalents. On ne voit en effet aucune différence entre le spectre de $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et celui de $\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, étudiés entre 6000 et 33000cm^{-1} . La Fig. 9 représente le spectre d'absorption de $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

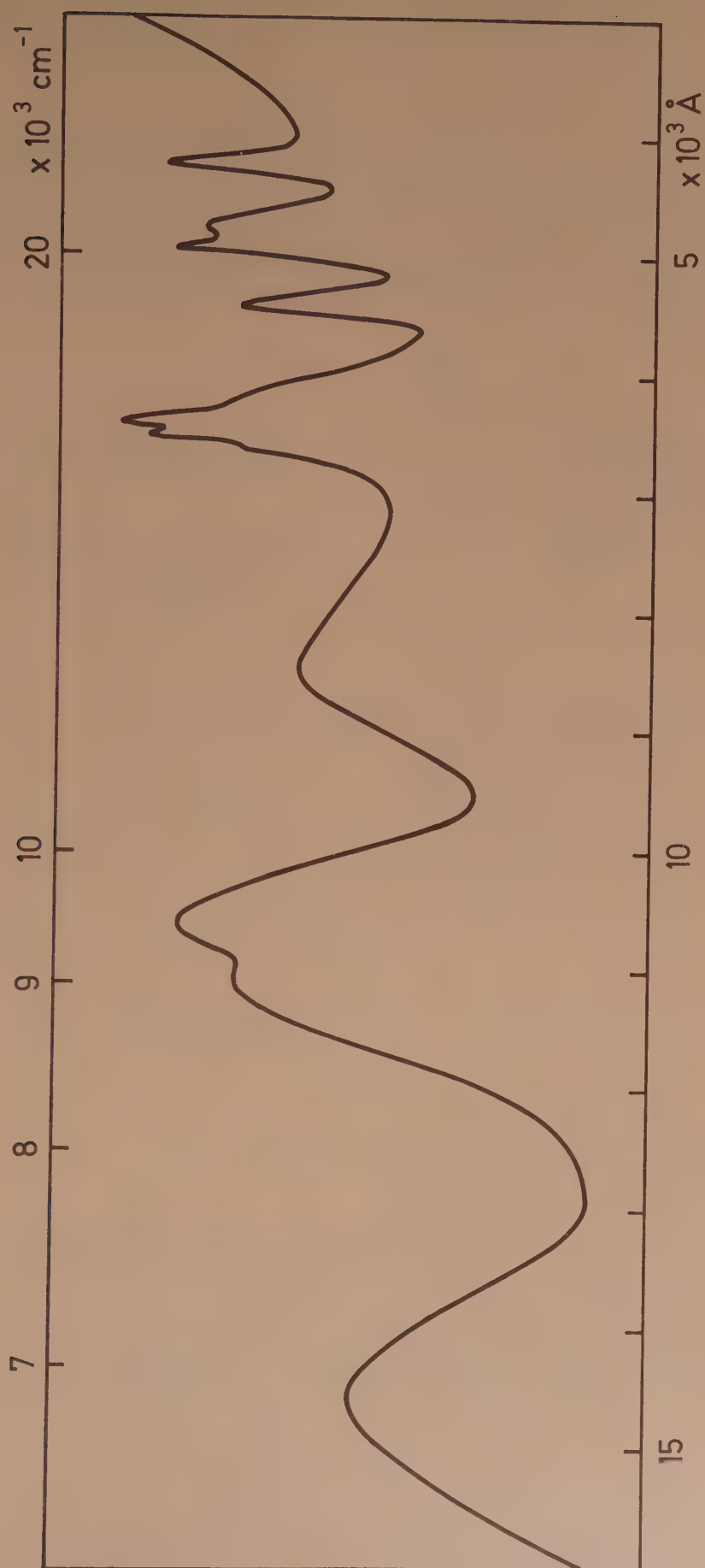


Figure 9.

- Spectre d'absorption, entre $1,6$ et $0,3 \mu$, de $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

II.6.- MESURES MAGNETIQUES

Comme nous l'avons dit au § I.3.f, nous avons utilisé la méthode de Faraday, selon laquelle l'échantillon est placé dans un champ magnétique inhomogène obtenu par des pièces polaires tronconiques. La force magnétique exercée sur l'échantillon est donné par

$$F = m \chi H \frac{\partial H}{\partial z}$$

m = masse de l'échantillon

χ = susceptibilité spécifique (par gr. de produit)

$H \frac{\partial H}{\partial z}$ { produit de l'intensité
du champ magnétique par le
gradient vertical du
champ

$H \frac{\partial H}{\partial z}$ est déterminé en utilisant le sel de Mohr comme substance étalon. L'échantillon est contenu dans une nacelle étanche en Kelf. La nacelle est diamagnétique mais, à cause d'impuretés paramagnétiques, sa susceptibilité varie très légèrement en fonction de la température. On trace les courbes donnant F_0 , force magnétique négative qui agit sur la nacelle, en fonction de la température pour différentes intensités de champ.

La susceptibilité par gramme d'échantillon est donné par :

$$\chi = \frac{F - F_0}{F_s - F_0} \cdot \frac{m_s}{m_0} \cdot \chi_s$$

L'indice s correspond au sel de Mohr.

Il faut faire attention à ce que l'échantillon et l'étalon soient placés au même endroit dans une zone où $H \frac{\partial H}{\partial z}$ est constant. ($H \frac{\partial H}{\partial z}$ est constant à 1% près dans une zone de 0,5cm environ).

La hauteur de l'échantillon dans la nacelle ne dépasse pas 0,4cm, ce qui nous donne une précision sur la mesure de la susceptibilité de l'ordre de 2 à 5%.

Nous avons utilisé différentes intensités de champ magnétique pour chaque échantillon afin de vérifier l'absence d'impuretés ferromagnétiques.

A.- MnUF₆.3H₂O

Entre 120 et 300°K, zone de température dans laquelle nous avons travaillé, la susceptibilité de MnUF₆.3H₂O suit une loi de type Curie-Weiss :

$$1/\chi = \frac{T + \theta}{C}$$

χ = susceptibilité spécifique
(par gr. de produit)

T = température en °K

C = constante de Curie

θ = température de Weiss (°K)

Nous avons ainsi obtenu pour MnUF₆.3H₂O.

$$\left\{ \begin{array}{l} C = 6,09 \\ \theta = 6,7^{\circ}\text{K} \\ \mu_{\text{eff.}} = 6,98 \mu_B \quad (\mu^2 \neq 8C) \end{array} \right.$$

B.- Hydrates de type MUF₆.5H₂O

Nous avons étudié les variations des susceptibilités magnétiques de MnUF₆.5H₂O, FeUF₆.5H₂O et ZnUF₆.5H₂O entre 120 et 300°K. Elles suivent une loi de type Curie-Weiss dans cette zone de température (voir Fig. n° 10). Pour ces trois hydrates, nous avons ;

Hydrates	C	θ (°K)	μ_{eff} (μ_B)
MnUF ₆ .5H ₂ O	5,98	15,5	6,94
FeUF ₆ .5H ₂ O	4,80	18,1	6,22
ZnUF ₆ .5H ₂ O	1,50	91,5	3,46

La constante de Curie de $\text{ZnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est égale à la constante de Curie de l'uranium IV. La valeur que nous obtenons (1,50) est en bon accord avec les valeurs données dans la littérature [38]

Composés	C	θ (°K)	μ (μ_B)
UF_4	1,36	147	3,30
KUF_5	1,30	122	3,30
K_2UF_6	1,47	108	3,45
Na_3UF_7	1,45	290	3,40
CaUF_6	1,31	101	3,25

Comme les trois composés sont isomorphes, nous pouvons déduire les valeurs des constantes de Curie dues au manganèse et au fer dans $\text{MnUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $C_{\text{M}^{2+}} = C - C_{\text{U}^{4+}}$.

Ce qui nous donne :

$$\begin{cases} C_{\text{Mn}^{2+}} = 4,74 & \mu_{\text{Mn}^{2+}} = 5,98 \mu_B \\ C_{\text{Fe}^{2+}} = 3,19 & \mu_{\text{Fe}^{2+}} = 5,14 \mu_B \end{cases}$$

Nous pouvons déduire de ces valeurs que la configuration électronique du cation divalent, dans les composés $\text{MUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est à spin élevé (entourage à champ de ligandes faible). En effet, le manganèse (II), dans un entourage à champ de ligandes faible a un moment magnétique qui varie de 4,9 à $5,9 \mu_B$ suivant les composés ($\mu_{\text{théorique}} = 5,92 \mu_B$), alors qu'il ne varie que de 1,7 à $2,2 \mu_B$ dans le cas d'un entourage à champ de ligande fort (configuration électronique à spin faible pour le cation divalent) [39,40,41]

Nous n'avons malheureusement pas pu déterminer si cet entourage est un entourage octaédrique ou tétraédrique. Pour cela, il aurait fallu étudier le composé du cobalt, ce que nous n'avons pu faire du fait de la trop faible quantité de produit obtenu. En effet le moment effectif du Co^{2+} dans un entourage octaédrique à champ de ligandes faible se situe entre 4,7 et $5,9 \mu_B$ alors que dans un entourage tétraédrique à champ de ligande faible il se situe entre 4,2 et $4,9 \mu_B$. Cela nous aurait sans doute permis de lever cet indétermina-

C.- Hydrates de type $\text{MU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Nous avons étudié, entre 120 et 300°K, les composés du nickel du cobalt et du zinc. Leur susceptibilité varie suivant une loi de type Curie-Weiss. (voir Fig. 10), ce qui nous a donné :

Composés	θ (°K)	C	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
$\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	23,0	6,36	7,13
$\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	26,5	4,49	5,99
$\text{ZnU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	53,6	2,88	4,80

La constante de Curie du composé du zinc est égale à deux fois la constante de Curie de l'uranium IV, ce qui nous donne pour $C_{\text{U(IV)}}$.

$$C_{\text{U(IV)}} = \frac{2,88}{2} = 1,44 \text{ et } \mu_{\text{U(IV)}} = 3,41 \mu_B$$

Nous pouvons déduire les constantes de Curie dues à Co(II) et Ni(II) dans $\text{CoU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

$$\begin{cases} C_{\text{Co}2+} = 3,47 & \mu_{\text{Co}2+} = 5,28 \mu_B \\ C_{\text{Ni}2+} = 1,69 & \mu_{\text{Ni}2+} = 3,69 \mu_B \end{cases}$$

Considérons les moments magnétiques de Co(II) dans différents entourages [39].

1°) - Dans un entourage tétraédrique ou carré plan à champ de ligandes fort, son moment magnétique effectif varie de 2,2 à $2,9 \mu_B$.

2°) - Dans un entourage tétraédrique ou carré plan à champ de ligandes faible, son moment magnétique effectif varie de 4,2 à $4,9 \mu_B$.

3°) - Dans un entourage octaédrique à champ de ligandes fort, son moment magnétique effectif varie de 1,70 à $1,85 \mu_B$.

4°) - Dans un entourage octaédrique à champ de ligandes faible, son moment magnétique effectif varie de 4,7 à $5,9 \mu_B$.

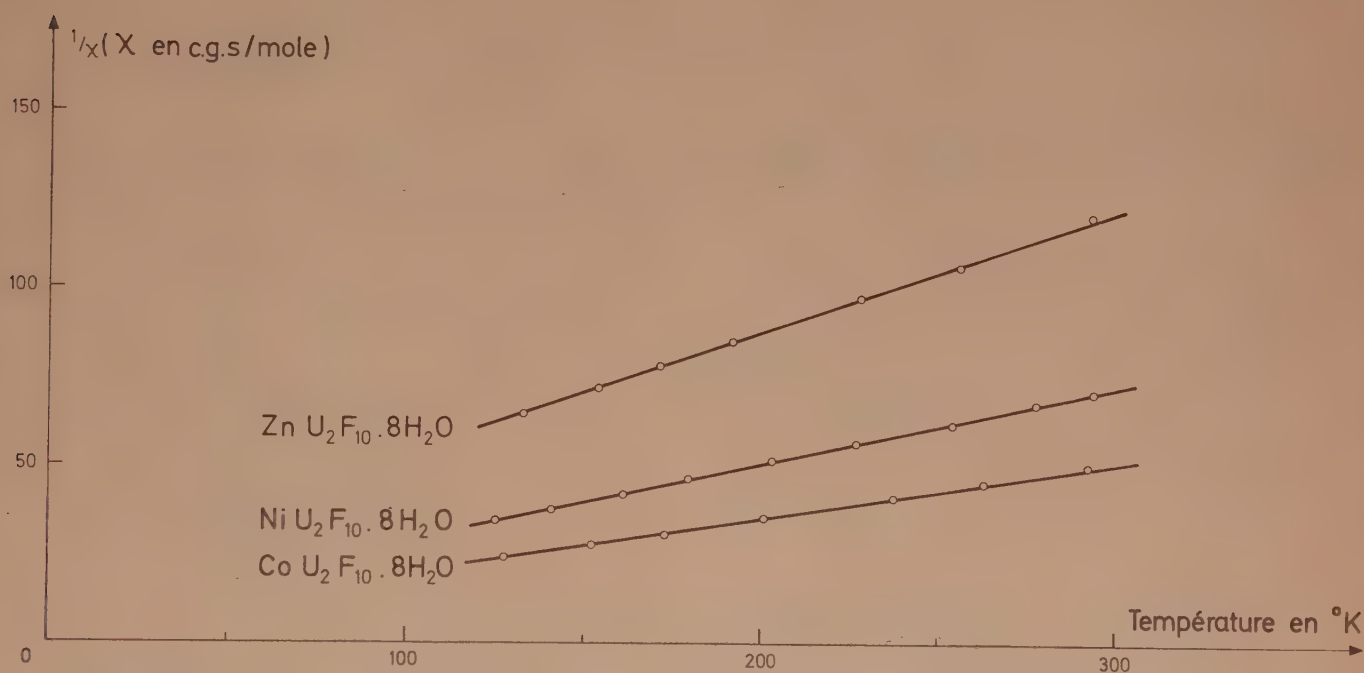
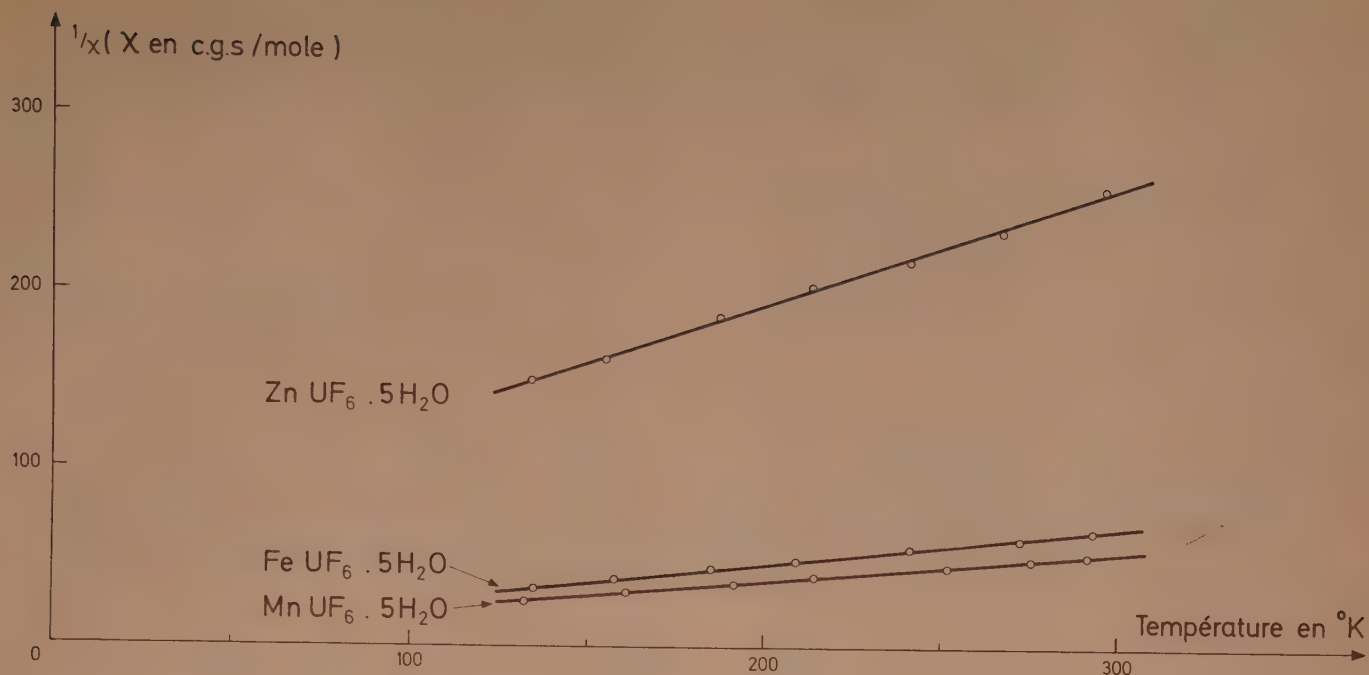


Figure 10.

- Variations des susceptibilités magnétiques des composés de types $\text{MUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

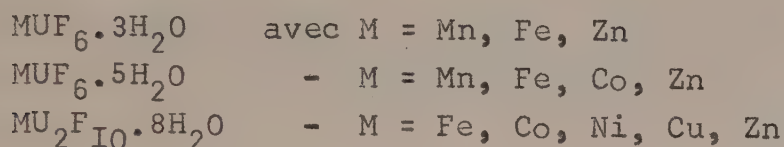
$$1/\chi = f(T)$$

31

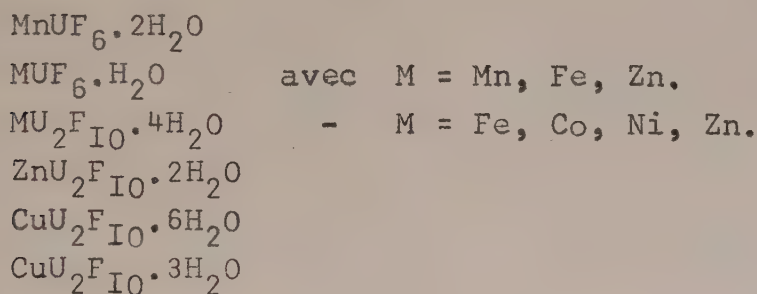
Nous pouvons en conclure que l'entourage du cation divalent dans les composés $MU_2F_{10} \cdot 8H_2O$ isomorphes ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) est un entourage octaédrique à champ de ligandes faible .

II.7.- CONCLUSION

Le tétrafluorure d'uranium et les difluorures métalliques hydratés réagissent entre eux en milieu HF aqueux pour donner des fluorocomplexes hydratés de formules :



La thermolyse de ces produits nous a permis de mettre en évidence d'autres hydrates tels que :



La déshydratation complète entraîne dans tous les cas, à l'exception de $MnUF_6$ obtenu à partir de $MnUF_6 \cdot 3H_2O$, la rupture du complexe et conduit à un mélange de tétrafluorure d'uranium et de difluorure métallique.

Les études sur monocristaux ont permis de déterminer la symétrie et les paramètres des mailles des hydrates supérieurs, et d'indexer leurs diagrammes de poudre.

Enfin les mesures magnétiques nous ont apporté quelques renseignements concernant l'entourage des cations divalents, plus particulièrement dans le cas des hydrates de type $MU_2F_{10} \cdot 8H_2O$, dans lesquels le cation divalent est dans un entourage octaédrique à

— TROISIEME PARTIE —

FLUOROCOMPLEXES HYDRATES D'URANIUM V
ET DE METAUX DIVALENTS

Comme nous l'avons rappelé, $Mn_5^{II}U_6^VF_{40}$ est le seul fluorure mixte d'uranium V et de métal divalent signalé dans la littérature [II].

Tous les autres fluorures mixtes connus d'uranium V et d'un métal sont de type MUF_6 , M_2UF_7 et M_3UF_8 , où M est un métal ou un groupement monovalent.

Les méthodes de préparation de ces composés sont variées. On peut utiliser en effet :

- La décomposition thermique des complexes de l'uranium VI [3, 9].
- La fluoration ménagée des complexes de l'uranium IV [10].
- La synthèse directe à partir de pentafluorure d'uranium et de monofluorure métallique [4a, 4b, 5, 6].
- La fluoration d'un mélange de tétrafluorure d'uranium et de monofluorure métallique en suspension dans HF anhydre [4e].
- Enfin, les réactions entre UF_5 et RbF ou CsF dans HF 48% [4c].

Notre but était de préparer des complexes fluorés d'uranium V, avec des métaux de la première série de transition. Les essais effectués par réaction, soit directe, soit dans HF anhydre, du pentafluorure d'uranium avec les difluorures métalliques, n'ont pas abouti à des résultats concrets. Par contre la méthode de préparation dans HF 48% [4c] nous a permis d'obtenir trois hydrates de type :



III.I.- PREPARATION

a) - Préparation des solutions d'UF₅ [4c]

L'UF₅ (α ou β) est additionné lentement à une solution de HF 48% vigoureusement agitée (10 gr. d'UF₅ pour 4 gr. de HF 48%). Un bain réfrigérant permet de contrôler la température. On centrifuge ensuite le mélange et l'on récupère la solution bleue d'UF₅ dans HF 48%. Toutes ces opérations sont effectuées sous atmosphère inerte (hélium ou argon secs) en utilisant des récipients en polyéthylène. La solubilité d'UF₅ dans HF 48% est de 1,67 gr/ml à 25°C (alors que celle d'UF₄ dans HF 40% n'est que de 5×10^{-4} gr/ml environ à 25°C.)

b) - Préparation des composés MU₂F₁₂.4H₂O

En mélangeant à température ambiante une solution saturée d'UF₅ dans HF 48% à des solutions saturées de CoF₂.4H₂O, NiF₂.4H₂O et CuF₂.2H₂O dans HF de même concentration, nous avons obtenu les phases suivantes :

CoU ₂ F ₁₂ .4H ₂ O	de couleur rose-violacé	
NiU ₂ F ₁₂ .4H ₂ O	- verte	[42]
CuU ₂ F ₁₂ .4H ₂ O	- bleue	

Quelles que soient les proportions, on obtient toujours les mêmes composés. Ils précipitent, soit immédiatement (CuU₂F₁₂.4H₂O) soit en quelques heures (CoU₂F₁₂.4H₂O et NiU₂F₁₂.4H₂O). Toutes les manipulations sont faites en boîte à gants, sous atmosphère inerte, pour éviter la dégradation des solutions d'UF₅ et des composés obtenus. Il est à remarquer qu'ils possèdent des colorations caractéristiques des sels hydratés des cations de transition respectifs.

Des essais ont été effectués avec des solutions de $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- Avec $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nous n'avons pas obtenu de phase précipitée.
- Avec $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nous avons immédiatement la réaction d'oxydo-réduction :



III.2.- ANALYSES CHIMIQUES

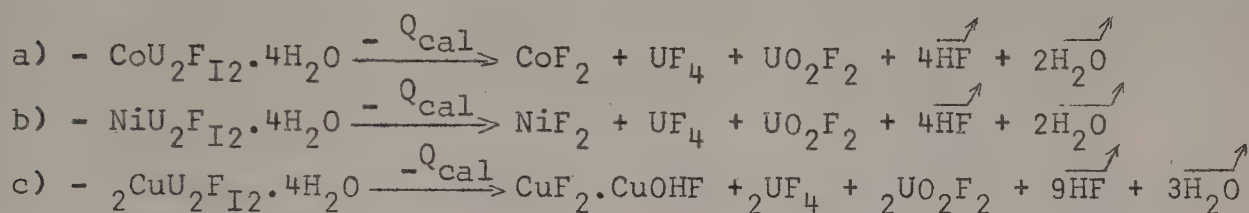
Le tableau suivant donne les résultats des différentes analyses chimiques effectuées sur ces trois composés :

		Teneurs pondérales			
		M(%)	U total (%)	$\text{U}^{\text{IV}}/\text{Utotal}(\%)$	F (%)
$\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	th.	7,06	57,0	50	27,3
	trouvé	$7,3 \pm 0,3$	$55,7 \pm 1,4$	$51,6 \pm 1,7$	$27,3 \pm 1,0$
$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	th.	7,03	57,0	50	27,3
	trouvé	$7,2 \pm 0,3$	$56,1 \pm 1,2$	$51,6 \pm 1,8$	$26,8 \pm 1,0$
$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	th.	7,57	56,7	50	26,9
	trouvé	$7,4 \pm 0,2$	$55,5 \pm 1,0$	$50,8 \pm 2,3$	$26,9 \pm 0,9$

Nous n'avons pas pu doser l'eau par la méthode classique de Karl Fischer, ces composés étant insolubles dans le mélange Pyridine-Anhydride sulfureux-Iode.

III.3.- THERMOLYSE

Il était intéressant de connaître le comportement de ces composés sous l'effet de la chaleur. Nous avons travaillé avec la même thermobalance (I.3.c) et dans les mêmes conditions que lors de la thermolyse des composés d'uranium IV (II.3). Les résultats des spectres Debye-Scherrer et des analyses chimiques effectuées sur les produits obtenus après thermolyse nous permettent de penser que la décomposition thermique s'effectue suivant les schémas réactionnels :



L'eau et le HF étant entraînés par le courant d'azote; le tableau suivant donne les résultats des analyses thermiques différentielles et de la thermogravimétrie (pertes de poids théoriques correspondant aux réactions a, b, et c et pertes de poids observées)

Réactions	Pics endothermiques °C	Perte de poids théorique %	Perte de poids observée %
a	150 $\pm$ 6	13,40	13,2 $\pm$ 0,8
b	168 $\pm$ 7	13,42	13,0 $\pm$ 0,7
c	175 $\pm$ 5	13,39	13,9 $\pm$ 1,0

III.4.- RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Ces trois hydrates sont isomorphes. Nous avons plus particulièrement étudié le composé $\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui précipite sous forme de petits monocristaux, le plus souvent mâclés. Pour éviter leur dégradation, les monocristaux sont montés en capillaires remplis d'huile Kelf et scellés. Il peuvent ainsi être conservés plusieurs semaines.

Ces trois composés sont tricliniques. Les diagrammes de Laüé ne montrent aucun élément de symétrie. Les paramètres des mailles, obtenus par les méthodes de cristaux tournants et de Weissenberg, sont les suivants :

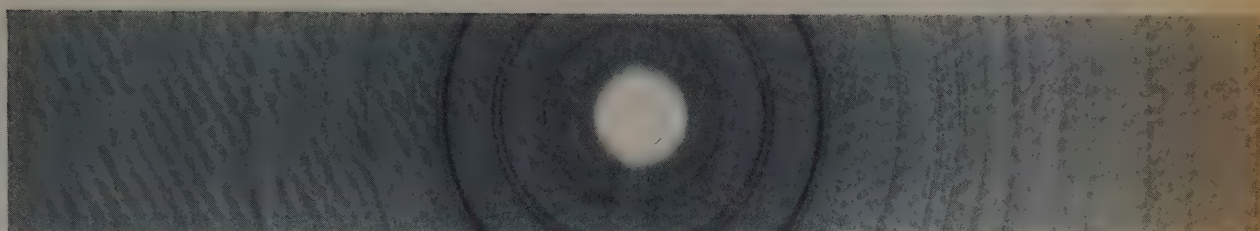
Paramètres	$\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
a (Å)	5,22	5,21	5,07
b (Å)	11,52	11,49	11,25
c (Å)	10,11	10,08	9,95
α (°)	89,33	89,61	90,25
β (°)	91,17	91,18	91,31
γ (°)	91,67	90,86	91,78
Zmol./maille	2	2	2
$d_{\text{obs.}}$	$4,52 \pm 0,05$	$4,55 \pm 0,03$	$4,84 \pm 0,08$
$d_{\text{calc.}}$	4,564	4,542	4,916

Pour les diagrammes Debye-Scherrer, voir clichés n° 24,25,26 et annexe I.

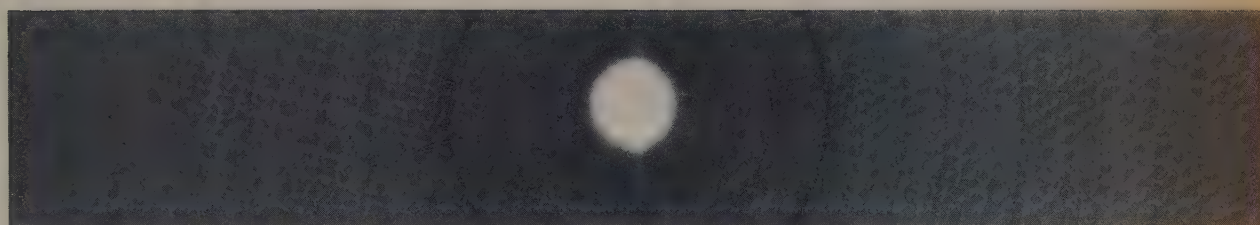
Il faut noter que, comme dans le cas de $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (II.4.D) on observe un phénomène de structure. Les diagrammes de cristaux tournants autour de l'axe $[110]$, montrent qu'entre deux strates d'intensité forte existent deux autres strates d'intensité faible (cliché n° 23). La période uranium le long de cet axe est égale à $4,17 \text{ Å}$ (période réelle suivant l'axe $[110]$: $12,50 \text{ Å}$).

D'une part, cette valeur ($4,17 \text{ Å}$) est à rapprocher des distances Pa-Pa et U-U qui sont de l'ordre de 4 Å $[43a, 43b]$ dans les séries orthorhombiques isomorphes MPaF_6 et MUF_6 ($M = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$), pour une coordination de 8 des atomes Pa et U. D'autre part, des essais de résonnance paramagnétique électronique effectués jusqu'à la température de l'azote liquide montrent que dans ces trois hydrates comme dans NH_4UF_6 , KUF_6 et RbUF_6 , l'uranium ne donne pas de raies de résonnance, contrairement aux composés NaUF_6 , LiUF_6 et CsUF_6 $[51]$ dans lesquels la distance U-U est respectivement de 6,1 , 5,7 et $5,4 \text{ Å}$ et le site entourant l'uranium un site octaédrique presque régulier (groupements UF_6^-).

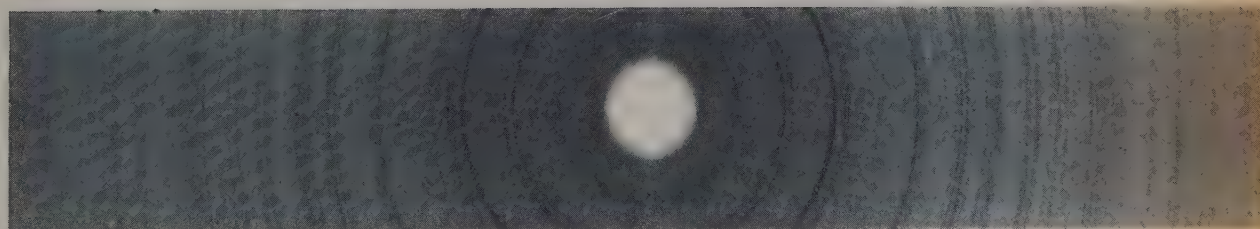
Diagrammes Debye - Scherrer



Cliché n° 24 - $\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)



Cliché n° 25 - $\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)



Cliché n° 26 - $\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Anticathode Cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)

III.5.- SPECTRES OPTIQUES

Les spectres optiques ont été effectués sur poudre amalgamée au jol ou à l'huile Kel F et en utilisant une cellule en fluorine. Les mesures ont été faites entre 1500 et 33000cm^{-1} à température ambiante (voir Fig. n°11).

Le tableau suivant donne les valeurs des bandes d'absorption observées pour les trois hydrates :

$\text{CoU}_2\text{F}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiU}_2\text{F}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuU}_2\text{F}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1420 cm^{-1}	1505 cm^{-1}	1530 cm^{-1}
1630 -	1630 -	1620 -
3340 -	3260 -	3280 -
3560 -	3575 -	3540 -
4150 -	4170 -	4145 -
4870 -	4880 -	4850 -
5090 -	5090 -	5040 -
5180 -	5190 -	5120 -
6460 -	6450 -	6400 -
7020 -	7025 -	7020 -
7160 -	7165 -	7170 -
7260 -	7250 -	7265 -
8400 -	8850 -	9800 -
9660 -	9630 -	13100 -
15380 -	15310 -	15250 -
19200 -	15800 -	
21800 -	16200 -	
	18500 -	
	25550 -	

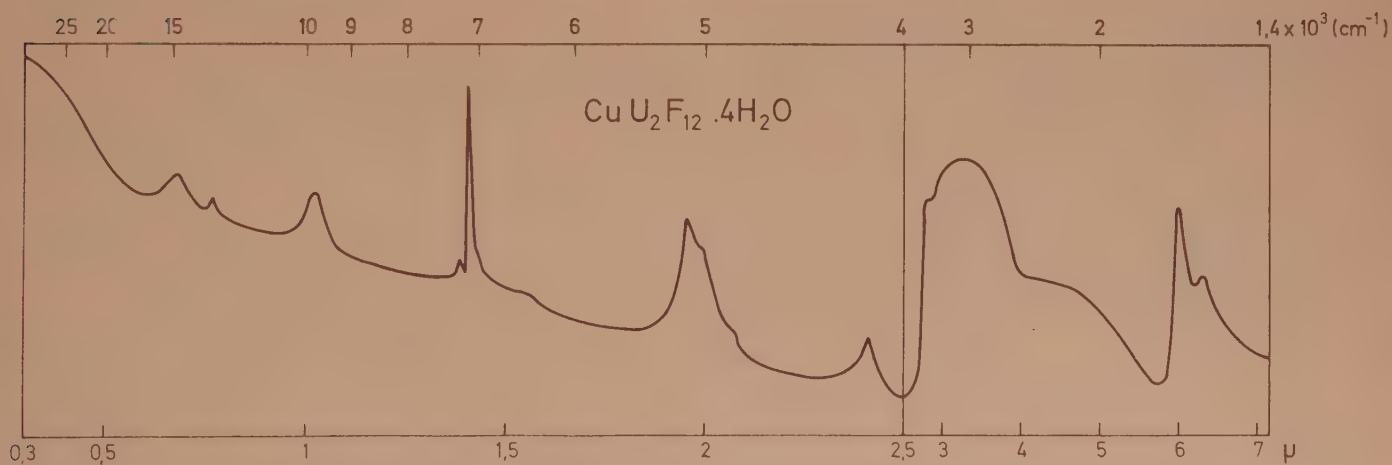
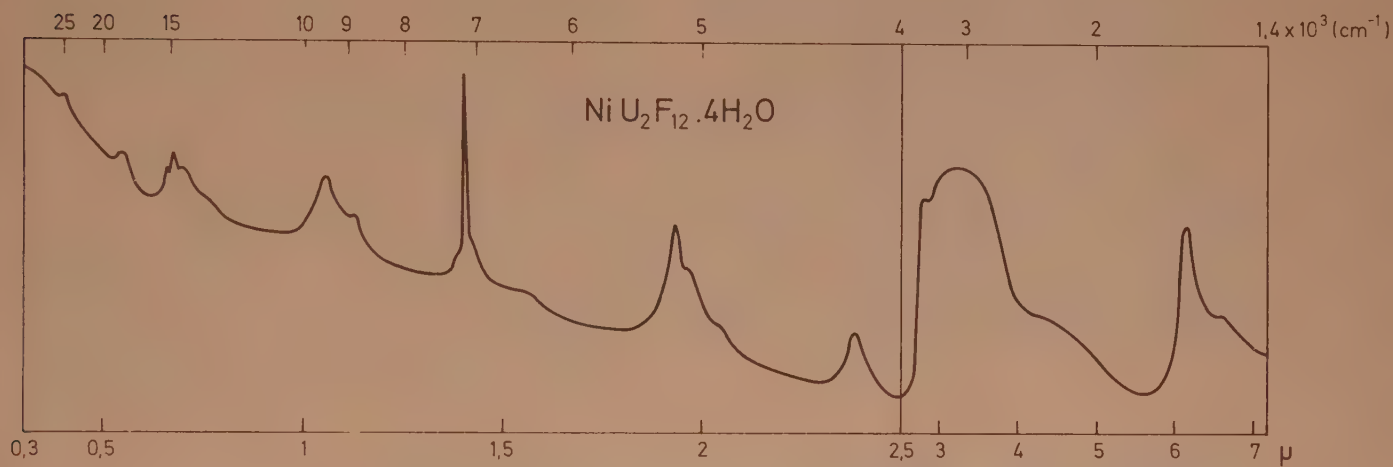
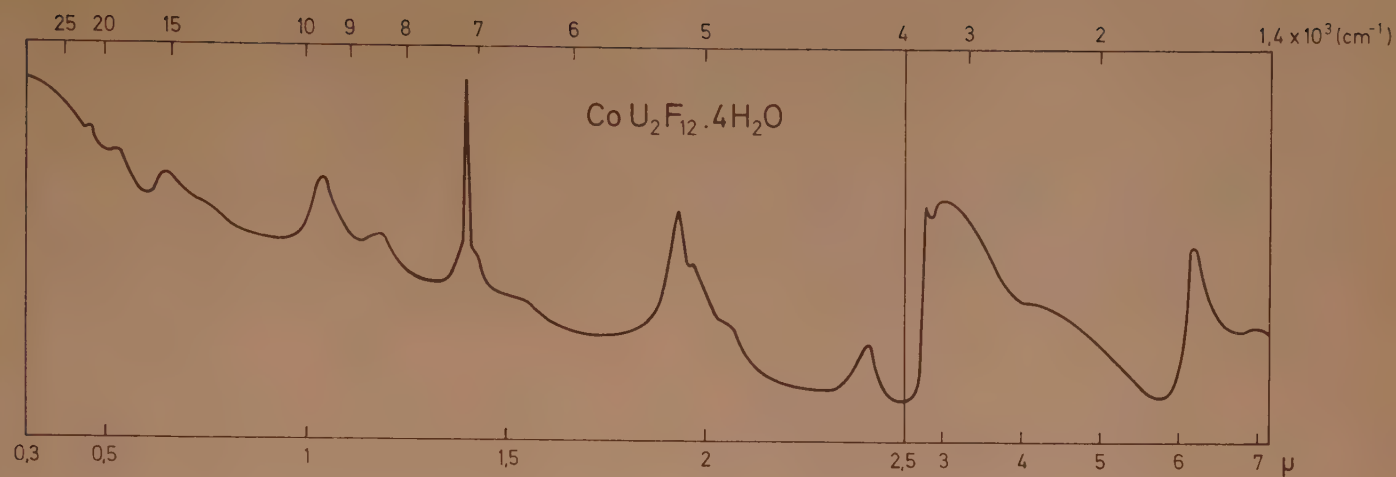


Figure 11.

— Spectres d'absorption entre 0,3 et 7 μ , des trois composés de type $\text{MU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} et Cu^{2+}).

A.- Bandes d'absorption dues à l'eau

La vibration de valence des O-H de l'eau donne une bande large qui se situe vers 3300cm^{-1} alors que la vibration de déformation de H-O-H donne une bande étroite à 1630cm^{-1} (au lieu de 898cm^{-1} pour M-O-H) [44]

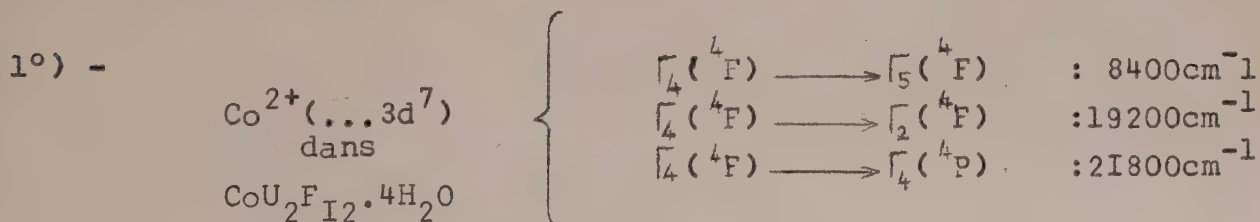
Vibration	$\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Déformation	1630cm^{-1}	1630cm^{-1}	1620cm^{-1}
Valence	3340cm^{-1}	3260cm^{-1}	3280cm^{-1}

B.- Bandes d'absorption dues aux cations divalents

Les différences qui apparaissent entre les trois spectres dans la zone $8000-33000\text{cm}^{-1}$ nous permettent d'indexer les bandes d'absorption dues aux cations divalents et de calculer Dq , composante cubique du champ cristallin, et B , paramètre de RACAH, grâce aux diagrammes de TANABE-SUGANO [40].

Les caractéristiques spectroscopiques et les principaux symboles de la théorie des groupes appliqués au champ cristallin sont donnés en annexe II.

Les transitions assignées aux bandes d'absorption observées sont respectivement :



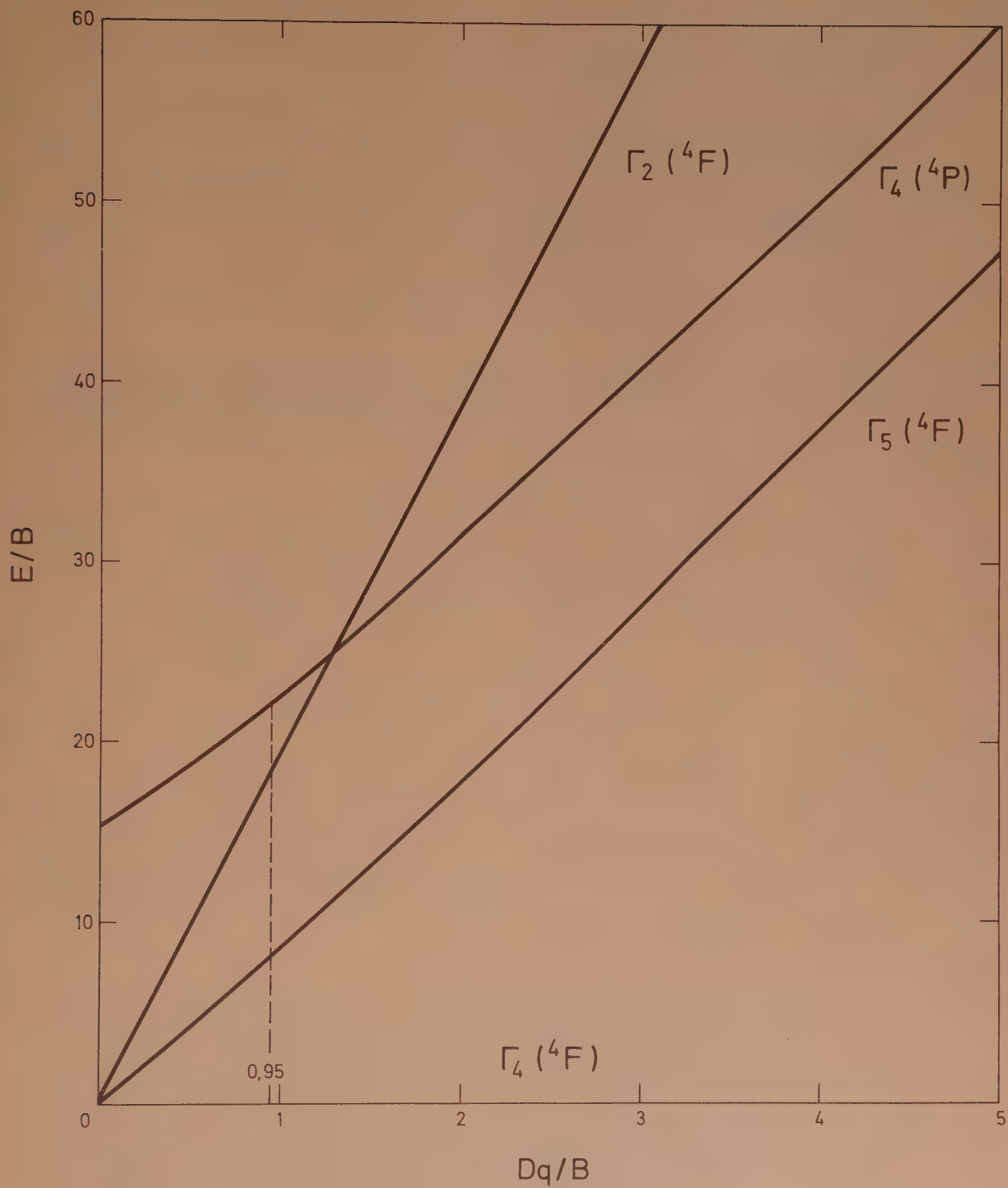
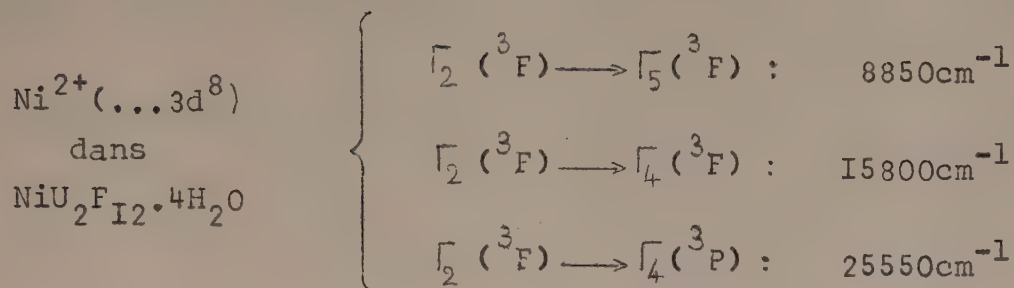


Figure 12.

Le diagramme de Tanabe-Sugano (voir figure n° I2) nous donne :

$$Dq = 930\text{cm}^{-1}, B = 980\text{cm}^{-1}$$

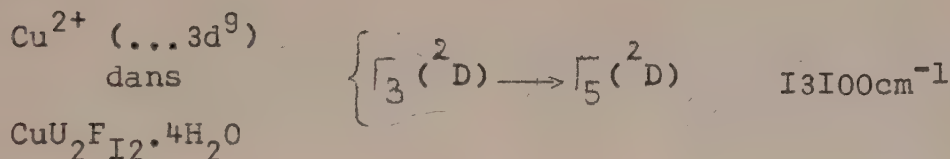
2°) -



$$Dq = 885\text{cm}^{-1}, B = 910\text{cm}^{-1}$$

(les bandes d'absorptions à 16200 et 18500cm⁻¹ peuvent être attribuées à des transitions interdites de spin)

3°) -



$$Dq = 1310\text{cm}^{-1}$$

Le tableau suivant rassemble les valeurs de Dq données dans la littérature [40-45] pour les ions Co²⁺, Ni²⁺ et Cu²⁺ en symétrie O_h (entourage octaédrique) et T_d (entourage tétraédrique, à champ de ligandes faible. Pour un même ion, on a $D_{q_{O_h}} \simeq -\frac{9}{4} D_{q_{T_d}}$

Ions	6Br	6Cl	6F	6H ₂ O	4Cl
Co ²⁺				1000cm ⁻¹	-320cm ⁻¹
Ni ²⁺	600cm ⁻¹	700cm ⁻¹	725cm ⁻¹	900cm ⁻¹	-350cm ⁻¹
Cu ²⁺				1300cm ⁻¹	
O _h				T _d	

Nous pouvons déduire, à partir des valeurs que nous avons obtenues, que dans $\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ le cation divalent se trouve dans un entourage octaédrique à champ de ligandes faible principalement constitué de molécules d'eau.

C.- Bandes d'absorption dues à l'ion U^{5+}

L'ion libre U^{5+} a un seul électron non apparié situé sur une orbitale 5f. La théorie des propriétés spectroscopiques et magnétiques a été étudiée par EISENSTEIN et PRYCE dans le cas du Neptunium VI qui a même configuration électronique que l'uranium V [46].

Des études spectroscopiques et magnétiques ont été faites sur des composés d'uranium V à entourage octaédrique ou cubique, plus particulièrement par REISFELD et CROSBY [47], KARRAKER [48], RUDORFF et S. KEMMLER-SACK [49, 50], et par RIGNY, DRIFFORD, PLURIEN et DIANOUX [51, 52, 53].

Nous avons pu indexer les bandes d'absorption dues à l'uranium V en considérant celui-ci dans un entourage à 8, à symétrie cubique.

Dans un environnement à symétrie cubique, les orbitales d'un électron f se classent en un singulet de symétrie Γ_2 et deux triplets de symétrie Γ_4 et Γ_5 , correspondant à la réduction du groupe D_3 des rotations dans les représentations irréductibles du groupe cubique [54]. Les orbitales de symétrie Γ_4 , qui évitent le mieux les charges négatives des ligandes, sont les plus stables. Ensuite se placent les orbitales de symétrie Γ_5 puis l'orbitale de symétrie Γ_2 (voir Fig. 13). On prend l'origine des énergies au triplet Γ_4 : Le triplet Γ_5 aura pour énergie V' et le singulet Γ_2 $V' + V$, avec V' et $V > 0$.

Pour un spin $1/2$, les fonctions de spin sont de symétrie Γ_6 . Avec les fonctions de spin de symétrie Γ_6 , les orbitales se classent maintenant suivant les représentations produits :

$$\Gamma_4 \times \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_8 \quad , \quad \Gamma_5 \times \Gamma_6 = \Gamma_7 + \Gamma_8 \quad , \quad \Gamma_2 \times \Gamma_6 = \Gamma_7$$

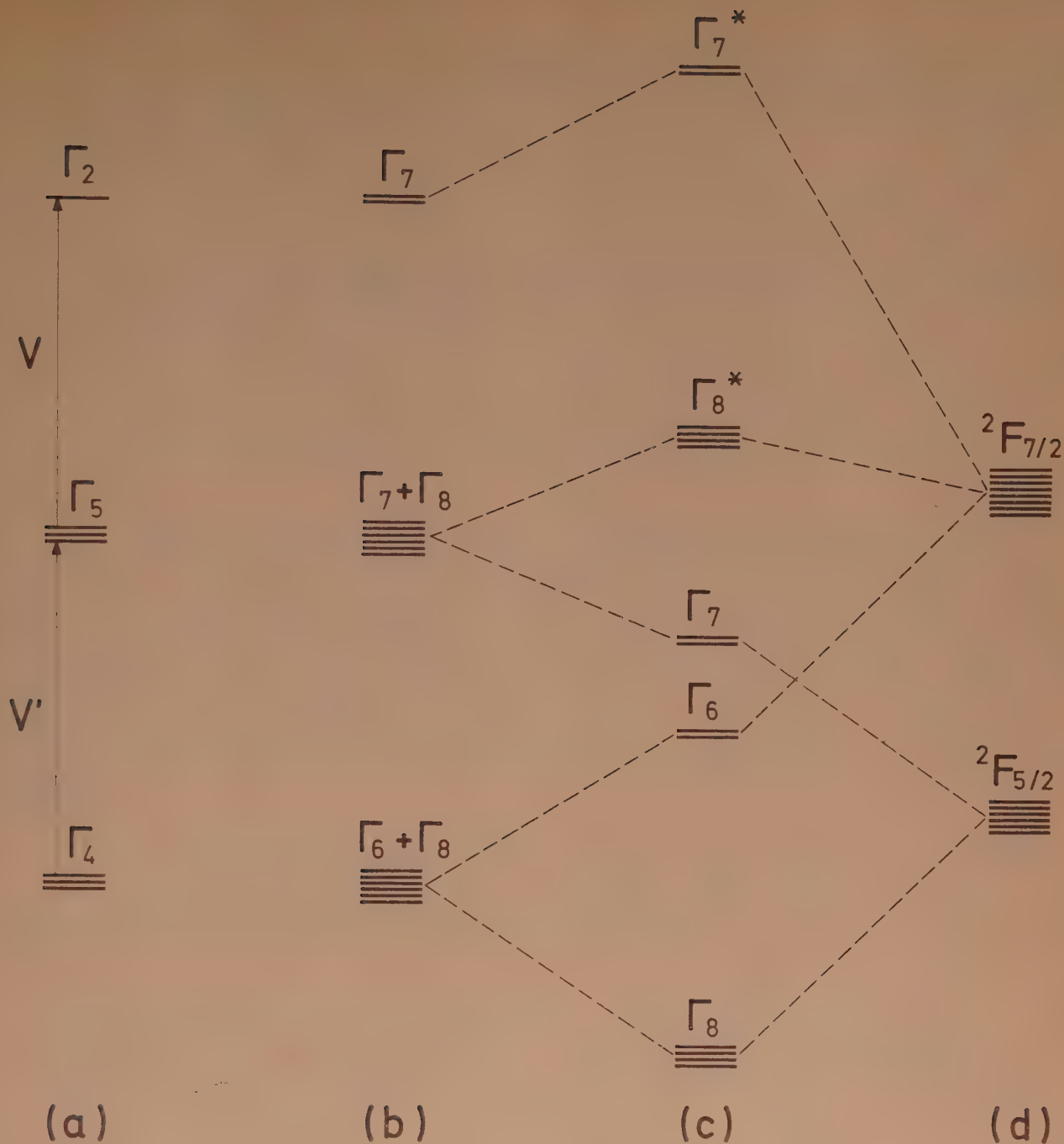


Figure 13.

Position des niveaux d'énergie d'un électron 5f, dans une coordination de huit.

- (a) - La symétrie du champ cristallin est cubique.
le couplage spin-orbite est négligé.
- (b) - Classement des orbitales suivant les représentations
du groupe cubique double ; le couplage spin-orbite est
toujours négligé.
- (c) - Action du couplage spin-orbite.
- (d) - Niveaux d'énergie de l'ion libre.
(correspondant à un couplage spin-orbite beaucoup
plus grand que le champ cristallin)

D'autre part, si le champ cristallin est beaucoup plus faible que le couplage spin-orbite, on doit retrouver les multiplets de l'ion libre : $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$

D'après les représentations du groupe cubique double, on a les représentations suivantes :

$$\begin{array}{l} D_{5/2} \longrightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8 \\ D_{7/2} \longrightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7^* + \Gamma_8^* \end{array} \quad (\text{voir Fig. 13})$$

Donc en symétrie cubique, on obtient deux quadruplets de symétrie Γ_8 , deux doublets de symétrie Γ_7 , et un doublet de symétrie Γ_6 . Les calculs montrent que, quelles que soient les valeurs relatives de $\mathcal{H}_{50}$, terme dû au couplage spin-orbite dans l'hamiltonien et qui a pour valeur ζ_{LS} , et de $\mathcal{H}_{cc}$, terme dû au champ cristallin, le quadruplet de symétrie Γ_8 reste toujours le niveau fondamental.

ζ est la constante de couplage spin orbite.

Nous avons les matrices d'énergie suivantes :

$$\begin{array}{l} \Gamma_8 : \begin{array}{c|cc} & \eta_i & \chi_i \\ \hline \eta_i & -\frac{3}{4} k_1 \zeta & \frac{3\sqrt{5}k_1}{4} \cdot \zeta \\ \chi_i & \frac{3\sqrt{5}k_1}{4} \cdot \zeta & V' + \frac{1}{4} \cdot \zeta \end{array} \end{array} \quad , \Gamma_7 : \begin{array}{c|cc} & \varphi'_j & \varphi_j \\ \hline \varphi'_j & V' - \frac{1}{2} \cdot \zeta & \sqrt{3}k_2 \cdot \zeta \\ \varphi_j & \sqrt{3}k_2 \cdot \zeta & V' + V \end{array} \quad , \Gamma_6 : \left| \frac{3k_1 \cdot \zeta}{2} \right|$$

Les facteurs $\sqrt{k_1}$ et $\sqrt{k_2}$ ont pour but de réduire l'amplitude de la fonction $5f$, pour tenir compte du fait que les orbitales du triplet Γ_4 et du singulet Γ_2 sont modifiées par liaisons σ avec les ligandes. [55]

La diagonalisation de la matrice d'énergie des fonctions appartenant aux représentations Γ_8 donne l'expression du quadruplet Γ_8 fondamental :

$$|\psi_i\rangle = \cos \varphi |\eta_i\rangle - \sin \varphi |\chi_i\rangle$$

pour le triplet Γ_8^* excité nous avons :

$$|\psi_i^*\rangle = \sin \varphi |\eta_i\rangle + \cos \varphi |\chi_i\rangle$$

l'angle φ s'obtient en résolvant l'équation séculaire :

$$\langle \psi_i | | \psi_i^* \rangle = 0$$

De même, la diagonalisation de la matrice d'énergie des fonctions appartenant aux représentations Γ_7 , fournit l'expression du doublet Γ_7 :

$$|\alpha_j\rangle = \cos \theta |\varphi'_j\rangle - \sin \theta |\varphi_j\rangle$$

Pour le doublet Γ_7^* :

$$|\alpha_j^*\rangle = \sin \theta |\varphi'_j\rangle + \cos \theta |\varphi_j\rangle$$

et l'on obtient θ en résolvant l'équation séculaire :

$$\langle \alpha_j | | \alpha_j^* \rangle = 0$$

quant à l'expression du doublet Γ_6 , elle est donné par :

$$E_{\Gamma_6} = \frac{3 R_1}{2} \cdot \xi$$

Les expressions des différences d'énergies, $E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$, $E(\Gamma_7) - E(\Gamma_8)$, $E(\Gamma_8^*) - E(\Gamma_8)$, $E(\Gamma_7^*) - E(\Gamma_8)$, de φ et θ , sont données en annexe III.

Dans les deux tableau suivants sont rassemblées les valeurs des bandes d'absorption observées et calculées et les différentes transitions assignées à ces bandes, ainsi que les valeurs calculées de V' , V , k_1 et k_2 .

Composés	Transitions	Valeurs ν_1 observées cm	Valeurs ν_1 calculées cm
$\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \overline{8} \longrightarrow \overline{6} \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{7} \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{7}^* \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{8}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} 4870 \\ 6460 \\ 9660 \\ 15380 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4843 \\ 6276 \\ 9660 \\ 15316 \end{array}$
$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \overline{8} \longrightarrow \overline{6} \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{7} \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{7}^* \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{8}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} 4880 \\ 6450 \\ 9630 \\ 15310 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4847 \\ 6235 \\ 9628 \\ 15235 \end{array}$
$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \overline{8} \longrightarrow \overline{6} \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{7} \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{7}^* \\ \overline{8} \longrightarrow \overline{8}^* \end{array}$	$\begin{array}{c} 4850 \\ 6400 \\ 9850 \\ 15250 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4873 \\ 6402 \\ 9850 \\ 15252 \end{array}$

Composés	$V' \text{ cm}^{-1}$	$V \text{ cm}^{-1}$	k_1	k_2
$\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5777	6357	0,86	0,62
$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5736	6308	0,86	0,62
$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5978	6014	0,87	0,65

Tous les calculs ont été faits pour une valeur de la constante de couplage spin-orbite $\xi = 1947 \text{ cm}^{-1}$, obtenue par interpolation entre ses valeurs dans les composés voisins de Pa (IV) et Np(VI) [47].

Les valeurs de k_1 et k_2 nous permettent d'avoir une idée du caractère covalent des liaisons uranium-ligande :

$$\% \text{ caractère covalent} = \frac{3(1 - k_1) + (1 - k_2)}{4}$$

Le caractère covalent est de l'ordre de 20% dans les trois composés.

III.6.- MESURES MAGNETIQUES

Il était intéressant de savoir si les mesures magnétiques confirmaient les résultats obtenus en spectroscopie.

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique des poudres des trois composés par la méthode de Faraday, entre 130 et 300°K.

La Fig. I4 montre les variations de $1/\chi$ en fonction de T.

Si $1/\chi$ suit sensiblement une loi de type Curie^e Weiss dans le cas de $\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dans le cas de $\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et plus encore dans le cas de $\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ les courbes $1/\chi = f(T)$ présentent une légère courbure.

Comme l'intervalle de température dans lequel nous avons travaillé était trop petit pour étudier convenablement ce phénomène, nous avons fait une approximation en supposant que $1/\chi$ suivait dans les trois cas une loi de type Curie^e Weiss et en prenant une valeur moyenne pour les constantes de Curie de $\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nous avons :

Composés	C	θ (°K)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$
$\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,15	-0,8	5,76
$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,32	26,5	4,30
$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,07	47	2,92

$$1/\chi = \frac{T + \theta}{C}, \quad C = C_M 2+ + 2C_{II} 5+$$

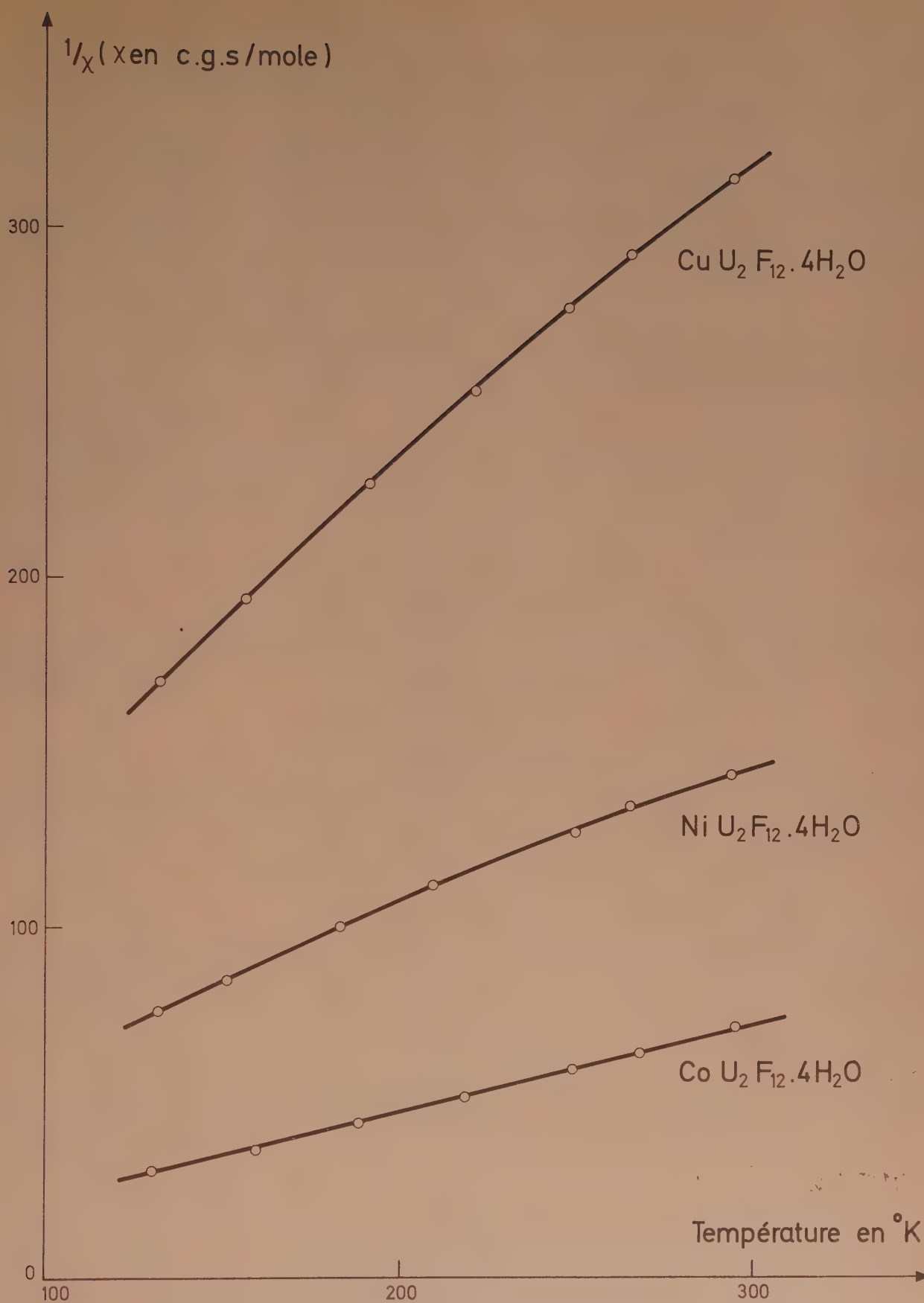


Figure 14.

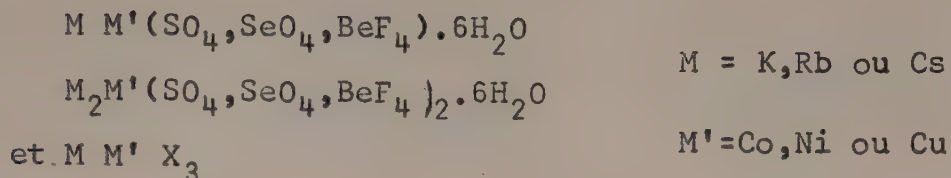
Variations des susceptibilités magnétiques des trois

Nous avons calculé les valeurs que prend la constante de Curie de l' U^{5+} dans les trois hydrates en considérant le cation divalent dans divers entourages possibles (on ne tient pas compte du résultat tiré de l'étude des spectres d'absorption, à savoir le cation divalent se trouve dans un environnement octaédrique à champ de ligandes faible et l'uranium V dans un environnement à 8, à symétrie cubique)

Ce qui donne :

Entourage du cation divalent	Composés	$C_{M^{2+}}$	$C_{U^{5+}}$
Tétraédrique à champ de ligandes fort	$CoU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	0,87	1,64
	$NiU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	1,88	0,22
	$CuU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	0,46	0,305
Tétraédrique à champ de ligandes faible	$CoU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	2,75	0,70
	$NiU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	1,88	0,22
	$CuU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	0,46	0,305
Octaédrique à champ de ligandes fort	$CoU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	0,39	1,88
	$NiU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	1,34	0,49
	$CuU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	0,46	0,305
Octaédrique à champ de ligandes faible	$CoU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	3,47	0,323
	$NiU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	1,69	0,312
	$CuU_2F_{12} \cdot 4H_2O$	0,46	0,305

En (1) (2) et (3), les valeurs C_M^{2+} sont des valeurs moyennes données dans la littérature [39, 40]. En (4) les valeurs de C_{Co}^{2+} et C_{Ni}^{2+} sont celles que nous avons obtenues pour le cobalt et le nickel dans les hydrates de type $MU_2F_{10} \cdot 8H_2O$ (II.6.C). Elles sont en bonne concordance avec celles observées dans le cas de composés tels que :



composés où le cation divalent est dans un entourage octaédrique à champ de ligandes faible.

Si l'on considère :

- que les trois hydrates sont isomorphes, donc que les constantes de Curie de l'uranium V doivent être très proches les unes des autres,
- que la valeur maximale de la constante de Curie de l'uranium V est de l'ordre de 0,506 (maximum de la courbe $C = f(V')$ dans le cas d'un entourage à 8, à symétrie cubique).

seul le cas d'un entourage octaédrique à champ de ligandes faible pour le cation divalent nous donne des valeurs cohérentes pour les constantes de Curie de l'uranium V. Cela implique pour l'uranium V un environnement à 8, à symétrie cubique (En effet, dans le cas d'un entourage octaédrique, $C_{U^{5+}}$ est au plus égale à 0,2). Ces deux résultats confirment ceux déjà obtenus dans l'étude des spectres d'absorption (III.5.B et III.5.C).

La Fig. I5 représente les courbes $C = f(V')$ ($V' = E_{\Gamma_5} - E_{\Gamma_4}$) pour un entourage à 8, à symétrie cubique, et $C = f(V_1)$ ($V_1 = E_{\Gamma_5} - E_{\Gamma_2}$) pour un entourage octaédrique de l'uranium V, ainsi que divers composés étudiés [49, 50]. Ces courbes ^{sont} tracées pour une valeur de la constante de couplage spin-orbite de 2000cm^{-1} .

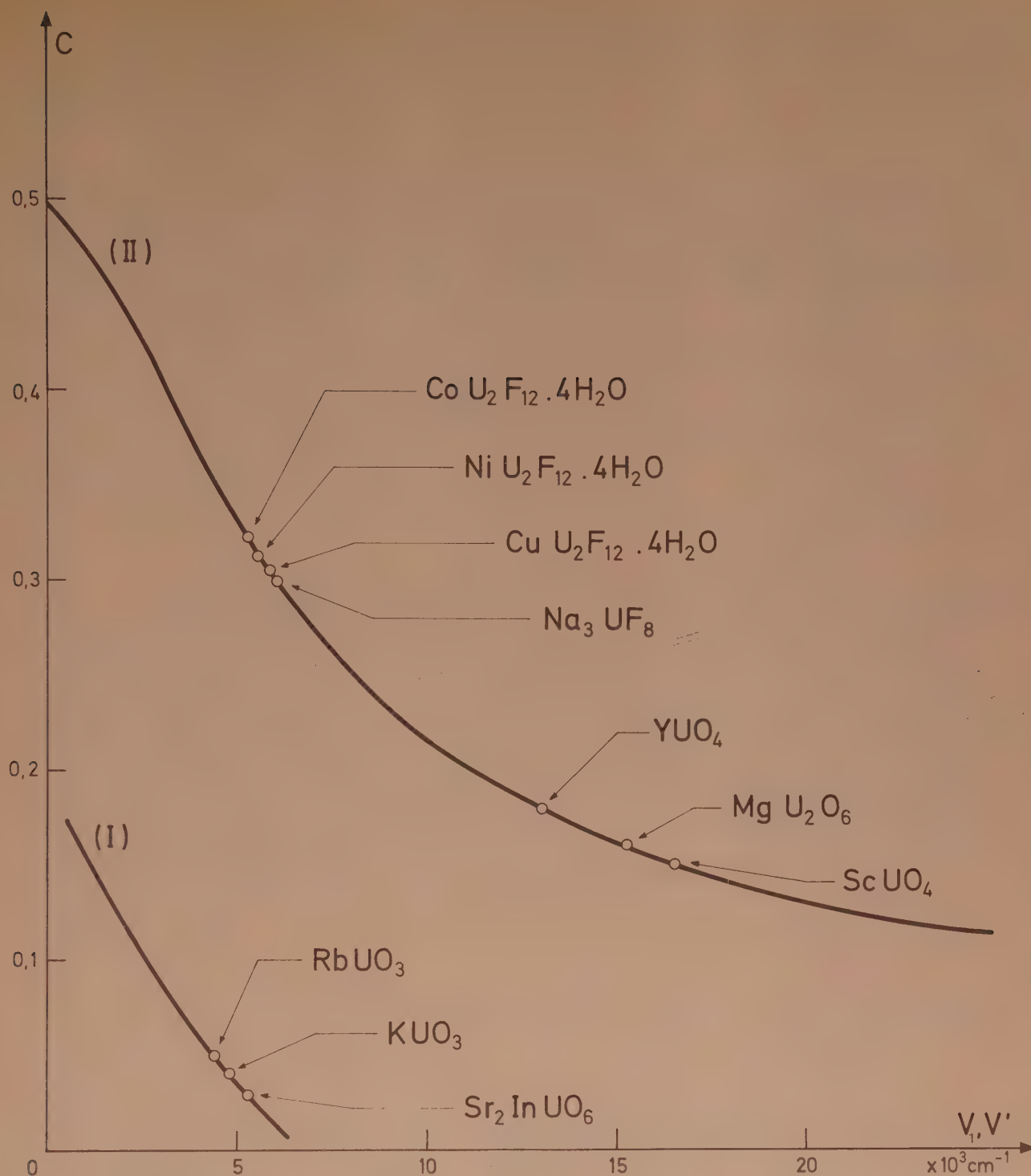


Figure 15.

Courbe (I) : Variation de la constante de Curie de l' U^{5+} dans un environnement octaédrique en fonction de V_1 ($V_1 = E \Gamma_5 - E \Gamma_2$).

Courbe (II) : Variation de la constante de Curie de l' U^{5+} dans un environnement à 8, à symétrie cubique, en fonction de V' ($V' = E \Gamma_5 - E \Gamma_4$).

Le tableau suivant donne les valeurs comparées de V' obtenues par l'étude des spectres d'absorption et par les études magnétiques :

Composés	V', cm^{-1} spectres d'absorption	V', cm^{-1} mesures magnétiques
$\text{COU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5777	5300
$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5736	5700
$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5978	5940

Si l'on admet l'hypothèse d'un environnement à 8, à symétrie cubique, pour l'uranium V, on peut expliquer la déformation des courbes $1/\chi = f(T)$ par une déformation du cube entourant l'uranium (déformation quadratique D_{4h} ou trigonale D_{3d}). Chaque quadruplet donne naissance à deux doublets de KRAMERS. Ainsi le quadruplet de symétrie Γ_8 , qui est le niveau fondamental, donne deux doublets, la distance entre les deux étant égale à $2a$. Comme l'a montré DIANOUX [53], On peut mettre alors la susceptibilité magnétique sous la forme

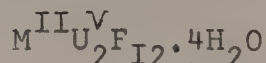
$$\chi_{\text{poudre}} = \frac{C}{T} + \frac{A}{a} \text{th}\left(\frac{a}{T}\right) + \chi_0 \quad (a \text{ étant exprimé en } ^\circ\text{K})$$

Cette hypothèse d'une déformation du cube entourant l'uranium est d'autant plus plausible que les mailles de ces hydrates sont tricliniques mais avec des angles proches de 90° (voir III.4).

Il serait intéressant d'étudier cette déformation par des mesures spectroscopiques et magnétiques plus approfondies ainsi que par des études structurales complètes. Ces dernières s'avèreront sans doute difficiles du fait de la basse symétrie des réseaux et de la forte diffusion de l'uranium devant celle des fluors et des molécules d'eau.

III.7.- CONCLUSION.-

Le pentafluorure d'uranium réagit avec les difluorures hydratés de cobalt, nickel et cuivre pour donner des hydrates de type.



La thermolyse casse ces complexes et conduit à des mélanges d' UF_4 , d' UO_2F_2 et de fluorures métalliques (Dans le cas de $CoU_2F_{I2} \cdot 4H_2O$ et $NiU_2F_{I2} \cdot 4H_2O$) ou de $CuF_2 \cdot CuOHF$ (dans le cas de $CuU_2F_{I2} \cdot 4H_2O$)

Les études radiocristallographiques ont permis de déterminer les paramètres des mailles de ces trois composés.

Enfin, d'après les résultats des études spectroscopiques et magnétiques, on peut dire que le cation divalent se trouve dans un environnement octaédrique à champ de ligandes faible, et l'uranium V dans un entourage à 8, à symétrie cubique, sans doute déformé. Ces quelques données pourraient considérablement aider à la résolution de leur structure.

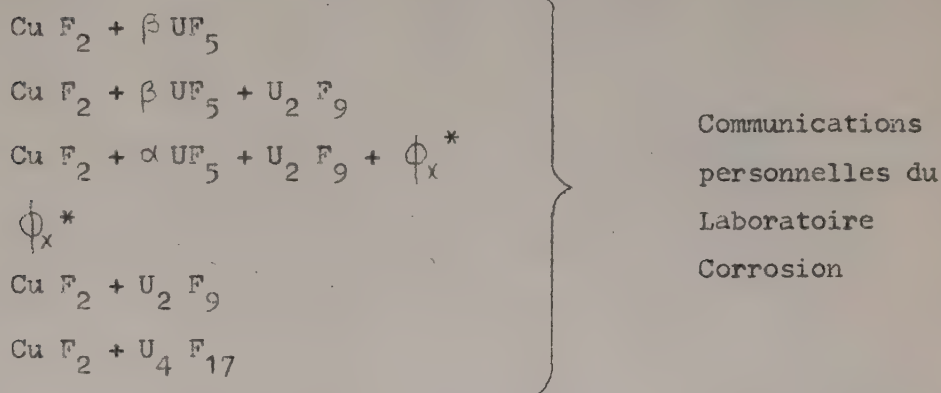
- QUATRIEME PARTIE -

Apport des fluorocomplexes hydratés
d'Uranium IV et de métaux divalents à l'étude de
l'hydrolyse des produits de corrosion Métal -
Hexafluorure d'Uranium

Depuis plusieurs années, le laboratoire Corrosion du groupe C.F.M. (DPC/ESU/DHU - Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) étudie les mécanismes de l'action de l' UF_6 sur les métaux, et plus particulièrement sur le cuivre.

Ces recherches ont montré la diversité des produits obtenus, suivant les différents domaines explorés du diagramme d'Agmon (Diagramme d'équilibre $\text{UF}_4(\text{S})/\text{UF}_6(\text{G})$: Voir figure n° 2).

On obtient ainsi les différents mélanges :



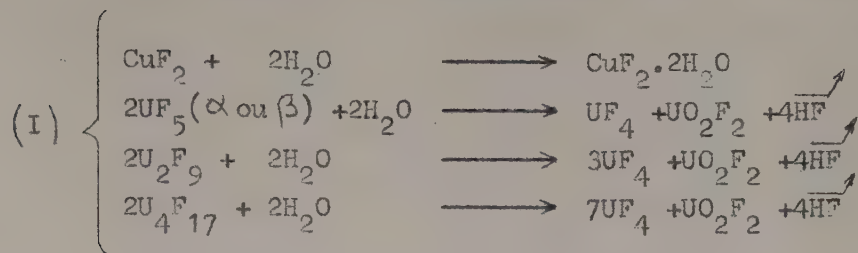
Tous ces produits de corrosion s'hydrolysent à l'air, à température ambiante, avec dégagement de HF , pour donner le composé $\text{Cu}^{\text{II,IV}}\text{U}_2\text{F}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (voir II.3.C et II.4.C) mélangé à d'autres produits non identifiés par radiocristallographie.

* D'après les premières études entreprises par P. SALLE, ϕ_x est un complexe anhydre qui semble avoir pour formule $\text{CuU}_2\text{F}_{12}$. Ces études se poursuivent actuellement au laboratoire Corrosion.

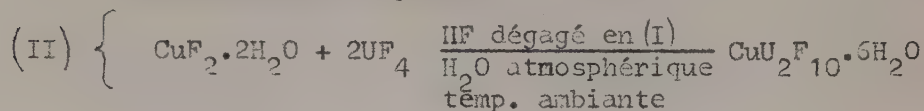
D'après ces résultats, on peut suggérer les schémas réactionnels suivants

A) Hydrolyse des mélanges $\text{CuF}_2, \text{UF}_5$ (α et β), $\text{U}_2\text{F}_9, \text{U}_4\text{F}_{17}$

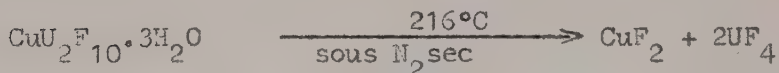
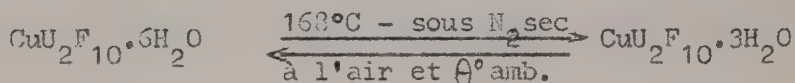
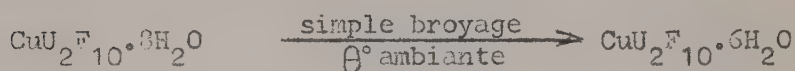
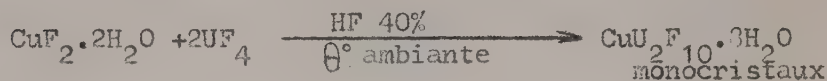
Sous l'action de l'humidité de l'air, nous avons:



Simultanément se produit la réaction.



$\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le fluorocomplexe hydraté d'Uranium IV et de Cuivre stable à l'air et à température ambiante. D'après les résultats du paragraphe II.3.C, nous pouvons écrire :



Il faut noter que l'on ne retrouve pas la phase UO_2F_2 dans les diagrammes de poudre des produits d'hydrolyse des croûtes de corrosion. Il serait intéressant d'avoir des données cristallographiques sur les hydrates de types $\text{MUO}_2\text{F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtenus par réaction d' UO_2F_2 et des difluorures métalliques hydratés en milieu HF aqueux, et étudiés actuellement par R.L. DAVIDOVICH [21]. Cela permettrait de savoir si certains produits non encore identifiés

ne résultent pas d'une réaction entre $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et UO_2F_2 , en atmosphère $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$.

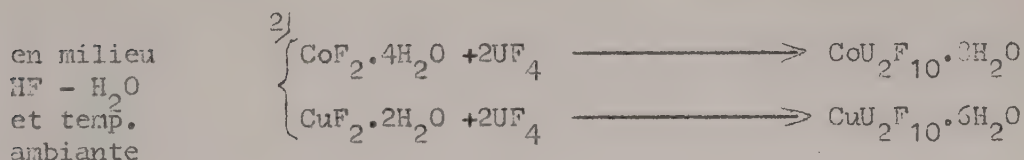
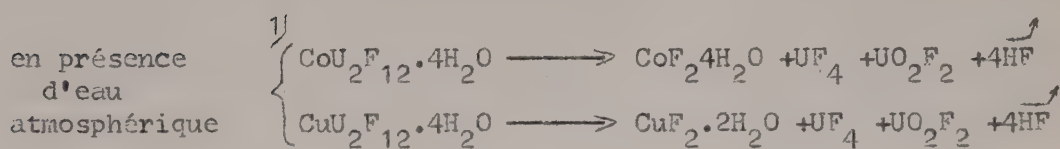
B) Hydrolyse de la phase $\Phi_x(\text{CuU}_2\text{F}_{12}?)$

Cette phase s'hydrolyse à l'air, à température ambiante, avec dégagement de HF , pour donner aussi $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mélangé à des produits non identifiés . On peut supposer que le mécanisme qui conduit à $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ passe d'abord par l'hydratation de Φ_x en $\text{CuU}_2^{\text{V}}\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, avec hydrolyse ultérieure de ce composé . Cette hydrolyse fait l'objet du paragraphe suivant .

C) Hydrolyse de $\text{CoU}_2^{\text{V}}\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuU}_2^{\text{V}}\text{F}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

L'hydrolyse de ces deux hydrates, à l'air et à température ambiante, conduit respectivement aux composés $\text{CoU}_2^{\text{IV}}\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuU}_2^{\text{IV}}\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mélangés à d'autres produits non identifiés . Elle s'accompagne d'un dégagement de HF .

Pour expliquer la formation des deux fluorocomplexes hydratés d' Uranium IV , on peut suggérer les schémas réactionnels suivants .



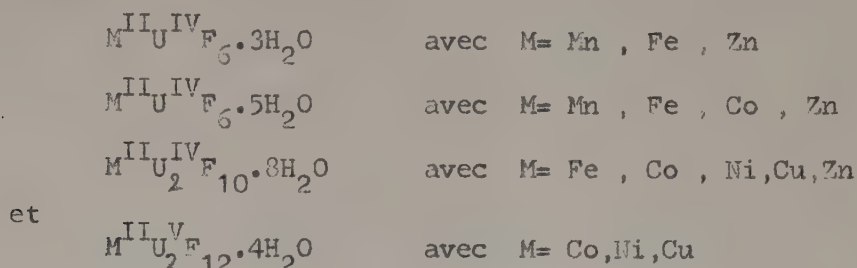
Comme nous l'avons déjà dit dans le paragraphe A , les phases non identifiées sont peut-être dues à des réactions entre UO_2F_2 et les fluorures métalliques hydratés en atmosphère $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$.

Ces quelques résultats montrent l'intérêt que présente le composé $\text{CuU}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'étude de l'hydrolyse des croûtes de corrosion Cuivre - UF_6 . On peut penser que les fluorocomplexes hydratés d'Uranium IV et de métaux divalents obtenus en milieu HF aqueux, à température ambiante, pourront être identifiés dans les produits d'hydrolyse des produits de corrosion Métal - UF_6 et aider ainsi à la compréhension de ces problèmes.

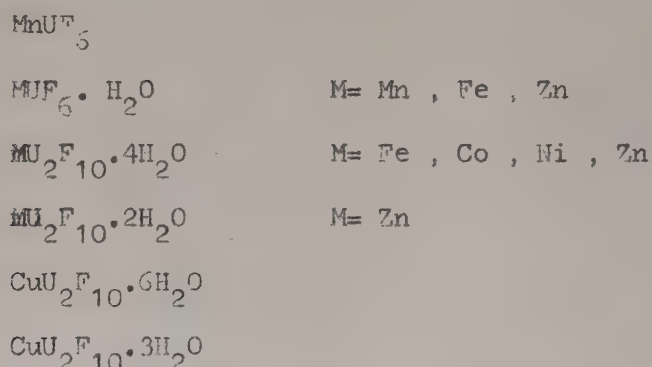
- CONCLUSIONS GENERALES -

I)

Par réaction d' UF_4 et de βUF_5 avec les difluorures métalliques hydratés de Manganèse , Fer , Cobalt , Nickel , Cuivre et Zinc , nous avons pu mettre en évidence une série de composés nouveaux de type



-- La thermolyse de ces produits nous a permis d'isoler d'autres produits tels que



--Une partie importante de ce travail est consacrée à l'analyse radiocristallographique. Nous avons ainsi déterminé les mailles et les groupes spatiaux des hydrates supérieurs en étudiant des monocristaux, ce qui nous a permis d'indexer leurs diagrammes de poudre.

-- Les études spectroscopiques et magnétiques nous ont fourni des informations concernant l'entourage des cations:

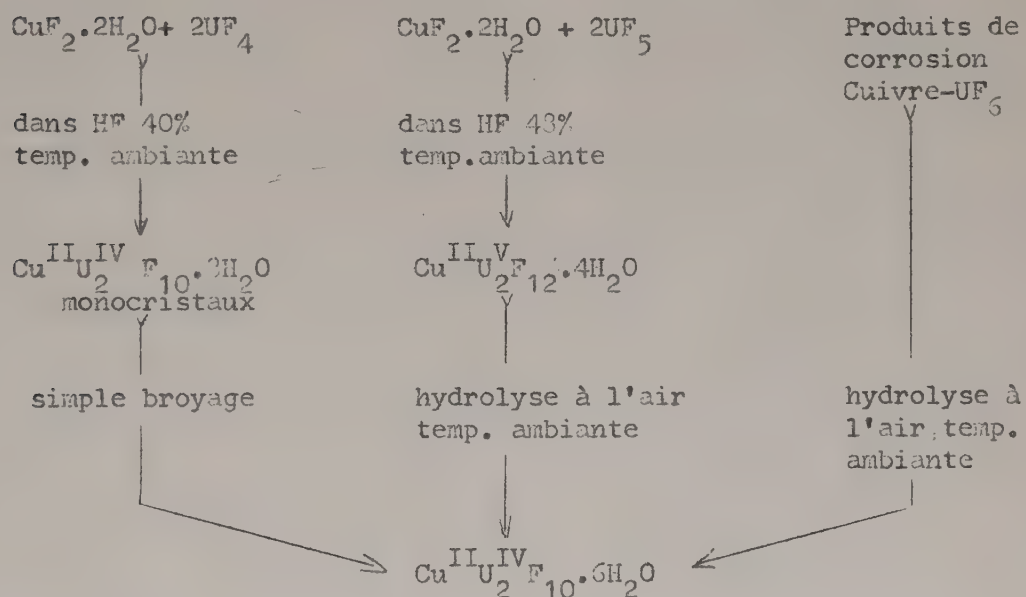
a) Dans le cas des hydrates d' U^{IV} :

L'environnement du cation divalent est un entourage octaédrique à champ de ligandes faible pour les composés de type $\text{MU}_2\text{F}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pour les composés de type $\text{MUF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nous n'avons pu trancher entre un environnement octaédrique à champ de ligandes faible ou tétraédrique (toutefois peu probable) à champ de ligandes faible.

Les résultats des mesures spectroscopiques et magnétiques conduisent à penser que le cation divalent est dans un entourage octaédrique à champ de ligandes faible et que U^{IV} est dans un entourage à 8, à symétrie cubique. Cette dernière hypothèse demande cependant à être confirmée par des études structurales, spectroscopiques et magnétiques plus fines.

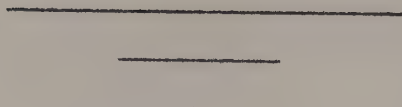
II

L'hydrolyse des produits de corrosion Cuivre- UF_6 conduit au fluorocomplexe hexahydraté d'Uranium IV et de Cuivre, mélangé à d'autres phases non identifiées. Ce composé peut être obtenu par trois voies différentes, schématisées de la façon suivante :



On peut espérer que d'autres fluorocomplexes hydratés étudiés précédemment pourront de la même manière contribuer à une meilleure compréhension des problèmes posés par la corrosion des métaux par l'hexafluorure d'Uranium.

Ce travail ne saurait être considéré comme une étude complète . Il reste bien des domaines à approfondir , aussi bien dans les études chimiques que physico-chimiques de tous ces hydrates, ce qui laisse un champ largement ouvert aux recherches futures .

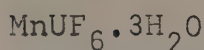


- ANNEXE I -

Diffractogrammes des différents hydrates obtenus

* Abréviations utilisées :

F, forte ; m, moyenne , f, faible ; L, large.



Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Monoclinique	$a = 12,37 \text{ \AA}$ $b = 6,98 \text{ \AA}$ $c = 8,06 \text{ \AA}$ $\beta = 93^\circ,20$ $z = 4 \text{ mol./maille}$	C2/c	$hkl = h+k=2n$ $hol = (h=2n), l=2n$ $oko = k=2n$

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
200...	6,18	6,175	ff	$\bar{5}11...$	2,268	2,269	f
110...	6,07	6,077	FF	$\bar{4}21...$	2,246	2,247	f
111...	4,79	4,784	mf	$511...$	2,206	$\left\{ \begin{array}{l} 2,206 \\ 2,205 \end{array} \right\}$	m
002...	4,03	4,024	m	$\bar{1}31...$			
310...	3,54	3,546	m	313...	2,092	2,091	ff
$\bar{2}02...$	3,46	3,461	m	$512...$	2,062	$\left\{ \begin{array}{l} 2,063 \\ 2,058 \end{array} \right\}$	mf
$\bar{1}12...$	3,40	3,396	m	600...			
$112...$	3,31	$\left\{ \begin{array}{l} 3,311 \\ 3,303 \end{array} \right\}$	mF	$\bar{4}22...$	2,041	$\left\{ \begin{array}{l} 2,041 \\ 2,037 \end{array} \right\}$	mf
$\bar{3}11...$				$\bar{2}23...$			
202...	3,29	3,288	ff	330...	2,024	2,026	mf
$021...$	3,19	$\left\{ \begin{array}{l} 3,200 \\ 3,188 \end{array} \right\}$	f	004...	2,011	2,012	ff
$311...$				$\bar{1}32...$	1,996	1,995	ff
400...	3,08	3,088	m	$132...$	1,970	$\left\{ \begin{array}{l} 1,978 \\ 1,977 \\ 1,971 \end{array} \right\}$	m
220...	3,03	3,038	f	$\bar{3}31...$			
$\bar{3}12...$	2,724	2,725	f	$512...$			
022...	2,636	2,634	m	$422...$	1,945	$\left\{ \begin{array}{l} 1,951 \\ 1,945 \end{array} \right\}$	ff
312...	2,596	2,598	f	$331...$			
$\bar{4}02...$	2,517	2,518	f	$\bar{2}04...$	1,925	$\left\{ \begin{array}{l} 1,925 \\ 1,894 \end{array} \right\}$	f
$\bar{2}22...$	2,454	2,456	f	$\bar{1}14...$			
$222...$	2,388	$\left\{ \begin{array}{l} 2,392 \\ 2,386 \end{array} \right\}$	mF	$114...$	1,894	1,894	mf
$402...$				$204...$	1,876	$\left\{ \begin{array}{l} 1,882 \\ 1,876 \end{array} \right\}$	f
510...	2,327	2,329	f	$\bar{6}02...$			
420...	2,310	2,316	m	$\bar{3}32...$	1,829	1,829	f
130...	2,283	2,286	f				

suite page suivante

MnUF₆.3H₂O (suite)

- 61 -

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
602...	I,790	I,792	m	531...	I,647	I,644	f
332...		I,789		404...		I,644	
423...		I,788		042...	I,605	I,600	f
314...		I,786		532...	I,583	I,582	ff
620...	I,770	I,773	f	115...	I,563	I,566	mf
621...	I,741	I,749	f	514...		I,563	
133...		I,748		242...	I,538	I,542	m
040...		I,745		532...		I,539	
024...		I,742		440...	I,519	I,519	f
404...	I,730	I,730	f	134...		I,518	
133...		I,730		134...	I,501	I,502	ff
423...	I,715	I,716	ff	441...		I,500	
314...		I,714		513...	I,487	I,484	f
513...		I,714		623...	I,448	I,447	ff
621...		I,714		334...		I,447	
710...	I,710	I,711	ff	315...	I,436	I,439	f
224...	I,698	I,698	f	225...		I,439	
530...	I,690	I,694	f	243...		I,433	
711...		I,692					
224...	I,659	I,656	f				

Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexion
Monoclinique	$a = 12,27 \text{ \AA}$ $b = 6,93 \text{ \AA}$ $c = 8,01 \text{ \AA}$ $\beta = 92,70^\circ$ $z = 4 \text{ mol./maille}$	C2/c	$hkl = h+k=2n$ $hol = (h=2n), l=2n$ $oko = k=2n$

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
200...	6,14	6,128	ff	330...	2,010	2,011	mf
110...	6,04	6,032	FF	004...	1,999	2,000	ff
111...	4,77	4,762	mf	$\bar{1}32...$	1,981	1,981	ff
002...	3,99	4,001	m	$132...$	1,964	$\left\{ \begin{array}{l} 1,966 \\ 1,963 \\ 1,961 \\ 1,961 \end{array} \right\}$	m
310...	3,52	3,519	m	$512...$			
$\bar{2}02...$	3,42	3,425	m	$\bar{3}31...$			
$\bar{1}12...$	3,37	3,369	m	$422...$			
$112...$	3,30	3,298	m	$\bar{2}04...$	1,924	1,929	f
$\bar{3}11...$	3,23	$\left\{ \begin{array}{l} 3,270 \\ 3,280 \end{array} \right\}$	mF	$\bar{1}14...$	1,910	1,911	f
$202...$				$114...$	1,883	$\left\{ \begin{array}{l} 1,885 \\ 1,885 \end{array} \right\}$	mf
$021...$	3,18	$\left\{ \begin{array}{l} 3,178 \\ 3,174 \end{array} \right\}$	f	$\bar{6}02...$			
$311...$				$204...$	1,856	1,857	f
400...	3,06	3,064	m	$\bar{3}32...$	1,814	1,812	f
220...	3,01	3,016	f	602...	1,786	1,785	mf
$\bar{3}12...$	2,692	2,696	f	332...	1,781	1,779	f
022...	2,616	2,618	m	$\bar{4}23...$	1,769	$\left\{ \begin{array}{l} 1,770 \\ 1,769 \end{array} \right\}$	f
312...	2,592	2,590	f	$\bar{3}14...$			
$\bar{4}02...$	2,485	2,490	f	$\bar{1}33...$	1,730	$\left\{ \begin{array}{l} 1,735 \\ 1,733 \\ 1,733 \\ 1,732 \end{array} \right\}$	f
$\bar{2}22...$	2,434	2,435	f	040...			
$222...$	2,382	$\left\{ \begin{array}{l} 2,381 \\ 2,379 \end{array} \right\}$	mF	$\bar{6}21...$			
$402...$				024...			
510...	2,312	2,311	f	$\bar{4}04...$	1,711	$\left\{ \begin{array}{l} 1,712 \\ 1,710 \\ 1,709 \\ 1,709 \end{array} \right\}$	ff
420...	2,296	2,295	m	423...			
130...	2,266	2,270	f	513...			
$\bar{5}11...$	2,251	2,247	f	314...			
$\bar{4}21...$	2,225	2,227	f	621...	1,699	$\left\{ \begin{array}{l} 1,704 \\ 1,697 \\ 1,693 \end{array} \right\}$	f
$\bar{1}31...$	2,187	$\left\{ \begin{array}{l} 2,188 \\ 2,186 \end{array} \right\}$	m	710...			
421...				041...			
313...	2,088	2,085	ff	$\bar{2}24...$	1,683	$\left\{ \begin{array}{l} 1,684 \\ 1,681 \end{array} \right\}$	f
600...	2,041	$\left\{ \begin{array}{l} 2,043 \\ 2,040 \end{array} \right\}$	mf	530...			
$\bar{5}12...$			mf				

Système Cristallin	Paramètres de maille	Groupe Spatial	Conditions de réflexions.
Monoclinique	$a = 12,20 \text{ Å}$ $b = 6,93 \text{ Å}$ $c = 7,96 \text{ Å}$ $\beta = 92,72^\circ$ $z = 4 \text{ mol./maille}$	C 2/c	$hkl : h+k = 2n$ $hol : (h=2n),$ $l = 2n$ $oko : k = 2n$

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
110...	5,99	6,02	FF	$\bar{4}22$	2,015	$\left\{ \begin{array}{l} 2,014 \\ 2,012 \end{array} \right\}$	mf
111...	4,72	4,746	mf	$\bar{2}23$			
002...	3,97	3,976	m	004	1,980	$\left\{ \begin{array}{l} 1,988 \\ 1,978 \end{array} \right\}$	ff
310...	3,49	3,504	m	$\bar{1}32$			
$\bar{2}02...$	3,41	3,404	mf	422	1,945	$\left\{ \begin{array}{l} 1,953 \\ 1,953 \end{array} \right\}$	ff
$\bar{1}12...$	3,35	3,353	mf	512			
$\bar{3}11...$	3,26	$\left\{ \begin{array}{l} 3,256 \\ 3,259 \end{array} \right\}$	mf	$\bar{2}04$	1,905	$\left\{ \begin{array}{l} 1,917 \\ 1,900 \end{array} \right\}$	mf
202...				$\bar{1}14$			
220...	3,00	3,012	mf	114	1,875	1,874	ff
$\bar{3}12...$	2,684	2,683	ff				
022...	2,609	2,611	f	$\bar{6}02$	1,845	1,844	ff
312...	2,565	2,576	ff	$\bar{3}32$	1,804	1,840	ff
$\bar{4}02...$	2,475	2,475	ff	602	1,776	$\left\{ \begin{array}{l} 1,775 \\ 1,775 \end{array} \right\}$	mf
$\bar{2}22...$	2,429	2,427	ff	332			
222...	2,370	$\left\{ \begin{array}{l} 2,373 \\ 2,365 \end{array} \right\}$	f	620	1,745	1,752	f
402...							
420...	2,282	$\left\{ \begin{array}{l} 2,288 \\ 2,270 \end{array} \right\}$	mf	710	1,681	$\left\{ \begin{array}{l} 1,688 \\ 1,676 \end{array} \right\}$	f
130...				$\bar{2}24$			
$\bar{1}31...$	2,186	$\left\{ \begin{array}{l} 2,187 \\ 2,178 \end{array} \right\}$	f	530		$\left\{ \begin{array}{l} 1,677 \end{array} \right\}$	
421...							

In $\text{UF}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

d _{obs.}	Int.		d _{obs.}	Int.
5,34	FF	!!	2,015	mf
3,52	mF	!!	1,994	mf
3,29	F	!!	1,967	mf
3,09	ff	!!	1,877	mf
3,01	mf	!!	1,831	f
2,638	mf(L)	!!	1,797	f
2,405	f	!!	1,773	f
2,302	ff	!!	1,726	mf

In UF_5

d _{obs.}	Int.		d _{obs.}	Int.
5,27	mF	!!	2,065	F
4,09	FF	!!	1,990	f
3,54	mf	!!	1,787	mf(L)
3,46	mF	!!	1,743	f
3,35	f	!!	1,612	ff
2,673	mf(L)	!!	1,382	f
2,239	f	!!		

Système cristallin	Paramètres de maille			Groupe spatial	Conditions de réflexions		
Orthorhombique	$a = 14,45 \text{ \AA}$ $b = 15,87 \text{ \AA}$ $c = 8,13 \text{ \AA}$ $z = 8 \text{ mol/maille}$			$\text{Cmc}2_1$ ou Cmcm	$hkl : h+k = 2n$ $hol : (h = 2n),$ $l = 2n.$		
hkl	d_{obs}	$d_{\text{calc.}}$	Int.	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
110...	10,68	10,68	FF	223...	2,410	2,417	f
200...	7,16	7,225	F	600...		2,408	
130...	4,99	4,968	F	313...	2,331	2,336	f
310...	4,60	4,609	mF	512...		2,330	
002...	4,07	4,065	f	170...	2,236	2,240	
040...	3,99	3,968	mF	043...		2,238	m
112...	3,80	3,799	m	442...	2,149	2,232	
022...	3,61	3,618	m	171...		2,159	
400...		3,613		333...	2,149	2,157	
041...	3,55	3,566	F	532...		2,152	m
330...		3,562		243...	2,070	2,138	
202...		3,543		550...		2,137	
240...	3,50	3,478	m	602...	2,035	2,072	m(L)
132...	3,15	3,146	mF	551...		2,067	
150...	3,12	3,100	f	004...	2,001	2,033	m
312...	3,05	3,049	m	114...		1,997	m
042...	2,849	2,839	m	641...	1,973	1,996	
350...	2,655	2,650	F	371...		1,989	
060...		2,645		080...	1,962	1,984	
242...		2,643		024...		1,969	f
441...	2,545	2,538	f	513...	1,957	1,962	
530...		2,536		172...		1,962	
152...	2,477	2,465	f	204...		1,957	

suite page
suivante

MnUF₆ · 5H₂O (Suite)

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
081...	1,926	1,927	ff	570...	1,777	1,784	f
730...		1,923		082...		1,783	
224...		1,900		660...		1,781	
353...		1,895		404...		1,771	
063...	1,901	1,893	ff	334...	1,763	1,765	f
552...		1,891		820...		1,761	
462...		1,890		623...		1,756	
642...		1,836		244...		1,755	
372...	1,843	1,831	mf	571...	1,743	1,742	f
263...		1,831		661...		1,740	
044...	1,801	1,809	m	480...		1,739	
				732...		1,738	

Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexion
Orthorhombique	$a = 14,06 \text{ \AA}$ $b = 15,85 \text{ \AA}$ $c = 8,08 \text{ \AA}$ $z = 8 \text{ mol./maille}$	$\text{Cmc}2_1$ ou Cmcm	$hkl : h+k = 2n$ $hol : (h=2n), l=2n$

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
110...	10,58	10,52	FF	060...	2,636	2,642	F
020...	7,91	7,925	f	440...		2,630	
200...	7,17	7,030	F	350...		2,628	
021...	5,66	5,658	f	242...	2,515	2,624	f
130...	4,96	4,946	F	441...		2,500	
310...	4,56	4,494	m ^F	530...		2,482	
221...	4,43	4,408	f	152...	2,459	2,456	f
002...	4,04	4,040	f	223...	2,385	2,397	f
040...	3,96	3,963	m ^F	313...	2,314	2,310	f
112...	3,78	3,771	m	512...		2,284	
022...	3,58	3,599	m	170...		2,235	m
041...	3,53	3,558	F	043...	2,222	2,227	
400...		3,515		062...	2,215	2,211	f
330...		3,506		442...		2,204	
240...	3,46	3,452	m	352...		2,202	f
132...	3,13	3,129	m ^f	171...	2,141	2,155	
150...	3,09	3,092	f	333...		2,136	
312...	3,02	3,005	m	423...	2,057	2,064	f
042...	2,825	2,829	m	461...	2,045	2,043	f
332...	2,660	2,648	F	004...	2,023	2,020	m

Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Orthorhombique	$a = 14,45 \text{ \AA}$	$\text{Cmc}2_1$	$hkl : h+k = 2n$
	$b = 15,71 \text{ \AA}$		
	$c = 8,04 \text{ \AA}$	ou	
	$z = 8 \text{ mol./maille}$	Cmcm	$hol : (h=2n), l=2n$

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
110...	10,61	10,64	FF	530...	2,518	2,530	f
020...	7,86	7,855	f	441...		2,524	
200...	7,17	7,225	F	152...	2,445	2,440	f
021...	5,63	5,619	f	600...	2,391	2,408	f
130...	4,93	4,923	F	223...		2,393	
310...	4,58	4,605	mF	512...	2,311	2,321	f
221...	4,43	4,435	f	313...		2,316	
002...	4,03	4,020	f	442...	2,214	2,218	m
040...	3,94	3,928	mF	170...		2,218	
112...	3,77	3,760	m	043...	2,204	2,214	f
400...	3,59	3,613	m	352...		2,202	
022...		3,579		062...	2,136	2,194	f
330...	3,53	3,545	F	532...		2,141	
041...		3,529		171...	2,138	2,138	f
202...	3,51	3,513	f	333...		2,138	
240...	3,45	3,451	m	550...	2,123	2,127	m
132...	3,12	3,112	mf	243...		2,117	
150...	3,08	3,070	f	262...	2,102	2,100	f
312...	3,02	3,028	m	423...	2,073	2,076	f
042...	2,816	2,809	m	602...	2,056	2,060	m
440...	2,655	2,659	F	551...		2,056	
332...		2,659		461...	2,046	2,050	f
350...	2,621	2,632	F	370...	2,035	2,034	f
242...		2,618		004...	2,014	2,010	m
060...		2,618					

suite page suivante

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
64I...	I,979	{ I,989 }	m	642...	I,824	I,828	f
II4...		{ I,975 }		372...	I,817	{ I,815 }	f
37I...	I,971	{ I,972 }	f	263...		{ I,813 }	
080...		{ I,964 }		044...	I,794	I,789	m
5I3...	I,943	{ I,950 }	m	570...	I,771	{ I,773 }	f
024...		{ I,947 }		660...		{ I,773 }	
I72...		{ I,942 }		082...		{ I,764 }	
204...		{ I,936 }		820...		{ I,760 }	
730...	I,912	{ I,920 }	ff	404...	I,754	{ I,756 }	f
08I...		{ I,908 }		334...		{ I,748 }	
280...	I,899	I,895	ff	623...	I,740	{ I,746 }	f
552...	I,879	{ I,880 }		244...		{ I,737 }	
224...		{ I,880 }	ff	732...	I,727	{ I,733 }	f
353...		{ I,878 }		57I...		{ I,731 }	
462...		{ I,875 }	ff	66I...		{ I,731 }	
063...	I,864	{ I,873 }		480...		{ I,725 }	
73I...		{ I,868 }	ff	82I...	I,719	{ I,720 }	f
I34...	I,844	{ I,861 }		282...		{ I,714 }	
28I...		{ I,844 }	ff	424...		{ I,714 }	
3I4...		{ I,842 }		I73...		{ I,709 }	

Système cristallin	Paramètre de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Orthorhombique	$a = 14,34 \text{ \AA}$ $b = 15,72 \text{ \AA}$ $c = 8,05 \text{ \AA}$ $z = 8 \text{ mol/maille}$	Cmc2 ₁ ou Cmcm	$hkl : h+k = 2n$ $hol : (h=2n)l=2n$

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
110...	10,61	10,59	FF	441...	2,516	$\left\{ \begin{array}{l} 2,516 \\ 2,516 \end{array} \right\}$	f
020...	7,86	7,860	f	530...			
200...	7,17	7,170	F	152...	2,441	2,442	f
021...	5,62	5,624	f	223...	2,392	$\left\{ \begin{array}{l} 2,394 \\ 2,390 \end{array} \right\}$	f
130...	4,92	4,922	F	600...			
310...	4,57	4,573	mF	313...	2,312	$\left\{ \begin{array}{l} 2,314 \\ 2,310 \end{array} \right\}$	f
221...	4,43	4,425	f	512...			
002...	4,03	4,025	f	170...	2,214	$\left\{ \begin{array}{l} 2,219 \\ 2,216 \end{array} \right\}$	m
040...	3,93	3,930	mF	043...			
112...	3,77	3,763	m	442...	2,200	$\left\{ \begin{array}{l} 2,200 \\ 2,196 \end{array} \right\}$	f
400...	3,58	$\left\{ \begin{array}{l} 3,585 \\ 3,583 \end{array} \right\}$	m	352...			
022...				062...	2,119	$\left\{ \begin{array}{l} 2,119 \\ 2,117 \end{array} \right\}$	m
041...	3,53	$\left\{ \begin{array}{l} 3,532 \\ 3,531 \end{array} \right\}$	F	550...			
330...				243...	2,100	2,100	f
202...	3,51	3,510	f	262...	2,073	2,072	f
240...	3,44	3,446	m	423...	2,055	$\left\{ \begin{array}{l} 2,055 \\ 2,049 \end{array} \right\}$	m
132...	3,12	3,116	mf	602...			
150...	3,07	3,071	f	551...	2,049	2,046	f
312...	3,02	3,021	m	461...	2,032	2,033	f
042...	2,815	2,812	m	370...	2,014	2,013	m
332...	2,653	$\left\{ \begin{array}{l} 2,655 \\ 2,649 \end{array} \right\}$	F	004...	1,978	$\left\{ \begin{array}{l} 1,979 \\ 1,977 \end{array} \right\}$	m
440...				641...			
350...	2,619	$\left\{ \begin{array}{l} 2,627 \\ 2,620 \end{array} \right\}$	F	114...			
060...							
242...		2,618					

suite page suivante

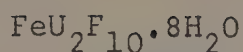
hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
37I...	I,965	I,97I	f	263...	I,8I6	I,8I4	f
080...		I,965		372...		I,8I4	
024...		I,947		044...		I,79I	m
5I3...	I,94I	I,944	m	570...	I,768	I,768	f
I72...		I,943		660...		I,766	
204...		I,938		082...		I,766	
08I...	I,909	I,909	ff	404...	I,754	I,755	f
730...		I,908		334...		I,749	
280...		I,895		820...		I,748	
224...	I,876	I,88I	ff	623...	I,74I	I,740	f
353...		I,877		244...		I,738	
063...		I,875		57I...		I,727	
552...	I,865	I,875	ff	66I...	I,724	I,725	f
462...		I,872		732...		I,724	
I34...		I,863		480...		I,723	
73I...	I,847	I,857	ff	282...	I,7I5	I,7I5	f
28I...		I,845		424...		I,7I3	
3I4...		I,842		I73...		I,7I0	
642...	I,823	I,82I	f	82I...		I,709	

Mn UF₆ · H₂O

Fe UF₆ · H₂O

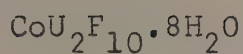
Zn UF₆ · H₂O

<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>Int.</u>
6,92	6,84	6,82	F
4,12	4,14	4,13	mF
3,57	3,56	3,54	FF
3,50	3,46	3,43	mf
2,676	2,661	2,545	mf
2,336	2,314	2,289	ff
	2,080	2,074	f
2,044	2,020	2,010	mf
	1,995	1,988	f
		1,867	ff
1,790	1,786	1,777	mf
	1,735	1,715	ff
1,622	1,603	1,592	ff



Système cristallin	Paramètre de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Monoclinique	$a = 11,07 \text{ \AA}$ $b = 7,11 \text{ \AA}$ $c = 8,75 \text{ \AA}$ $\beta = 94^\circ,17$ $z = 2 \text{ mol./maille}$	$P2_1/c$	hkl: pas de conditions ho1 : $l = 2n$ oko : $k = 2n$

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
100.....	11,15	11,04	FF
200.....	5,55	5,520	mF
210.....	4,37	4,360	m
$\bar{2}11$	3,98	3,991	F
012.....	3,70	3,715	mF
$\bar{1}12$	3,59	3,588	F
310.....	3,27	3,268	mF
$\bar{1}21$	3,17	3,176	F
$\bar{3}11$	3,12	3,126	mF
022.....	2,728	2,752	mF (L)
$\bar{1}22$		2,700	
013.....	2,694	2,690	m
113.....	2,579	2,574	f
$\bar{4}02$	2,416	2,413	m
031.....	2,290	2,286	m
$\bar{4}12$		2,284	
$\bar{1}31$	2,251	2,247	m
104.....	2,113	2,111	f
510.....		2,109	
421.....	2,089	2,086	m

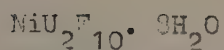


Système cristallin	Paramètre de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Monoclinique	$a = 11,07 \text{ \AA}$ $b = 7,10 \text{ \AA}$ $c = 8,81 \text{ \AA}$ $\beta = 94,10^\circ \text{ A}$ $z = 2\text{mol/maille}$	$P2_1/C$	hkl : pas de conditions hol : $l=2n$ oko : $k=2n$

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
100...	11,05	11,05	FF	$\bar{2}21...$	2,86	2,861	ff
110...	5,93	5,97	mf	221...	2,785	2,895	m
200...	5,59	5,53	F	022...	2,755	2,761	ff
$\bar{1}11...$	5,03	5,03	ff	$013...$	2,706	2,709	m
002...	4,41	4,435	m	$\bar{1}22...$		2,707	
210...	4,34	4,357	m	$\bar{1}13...$	2,673	2,673	ff
$\bar{1}02...$	4,19	4,191	f	113...	2,579	2,592	f
$\bar{2}11...$	3,98	3,997	F	320...	2,563	2,555	mf
012...	3,73	3,738	mF	$\bar{2}22...$	2,511	2,514	ff
300...	3,67	3,680	m	$\bar{4}11...$		2,515	
$\bar{1}12...$	3,60	3,607	F	$\bar{3}21...$	2,481	2,486	ff
112...	3,48	3,477	f	$\bar{4}02...$	2,416	2,416	m
202...	3,35	3,326	ff	$\bar{4}12...$	2,283	2,288	m
021...	3,30	3,290	f	031...		2,284	
310...	3,28	3,267	mF	$\bar{1}31...$	2,240	2,245	m
$\bar{1}21...$	3,17	3,177	F	131...	2,191	2,208	ff
$\bar{3}11...$	3,12	3,127	mF	$\bar{1}04...$		2,186	
220...	2,99	2,986	ff				

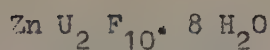
Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Monoclinique	$a = 11,05$ $b = 7,03$ $c = 8,36$ $\beta = 93^\circ, 20$ $Z = 2 \text{ mol./maille}$	$P2_1/c$	hkl : pas de condition $h0l$: $l = 2n$ $0k0$: $k = 2n$

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
100...	11,00	11,05	FF	113...	2,595	2,514	ff
110...	5,93	5,96	mf	320...	2,553	2,552	m
200...	5,49	5,52	F	$\bar{2}22...$	2,503	$\left\{ \begin{array}{l} 2,503 \\ 2,505 \end{array} \right\}$	ff
$\bar{1}11...$	5,03	5,02	ff	$\bar{4}11...$			
002...	4,42	4,426	m	$\bar{3}21...$	2,478	2,477	ff
210...	4,35	4,353	m	$\bar{4}02...$	2,407	2,402	m
$\bar{1}02...$	4,20	4,191	f	$\left\{ \begin{array}{l} 031... \\ 412... \end{array} \right\}$	2,280	$\left\{ \begin{array}{l} 2,281 \\ 2,276 \end{array} \right\}$	m
$\bar{2}11...$	3,97	3,976	F	023...			
012...	3,74	3,753	mF	$\bar{3}22...$	2,254	2,248	f
300...	3,56	3,580	mF	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}31... \\ 131... \end{array} \right\}$	2,235	$\left\{ \begin{array}{l} 2,241 \\ 2,228 \end{array} \right\}$	m
$\bar{1}12...$	3,51	3,607	mF	$\bar{1}04...$		2,194	ff
112...	3,48	3,503	ff	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4}21... \\ \bar{2}23... \end{array} \right\}$	2,131	$\left\{ \begin{array}{l} 2,136 \\ 2,130 \end{array} \right\}$	f
202...	3,36	3,363	ff	014...		2,113	f
021...	3,30	3,290	f	231...	2,101	2,098	mf
310...	3,27	3,266	F	421...	2,092	2,093	m
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}12... \\ \bar{1}21... \end{array} \right\}$	3,17	$\left\{ \begin{array}{l} 3,175 \\ 3,168 \end{array} \right\}$	mF	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{5}11... \\ 223... \end{array} \right\}$	2,070	$\left\{ \begin{array}{l} 2,075 \\ 2,067 \end{array} \right\}$	F
$\bar{3}11...$				$\left\{ \begin{array}{l} 114... \\ 132... \end{array} \right\}$			
220...	2,93	2,980	f	511...	2,036	2,026	m
$\bar{2}21...$	2,84	2,817	ff	214...	2,004	2,007	f
221...	2,79	2,800	mF				
022...	2,77	2,766	ff				
$\bar{1}22...$	2,706	2,705	mF				
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{3}12... \\ \bar{1}13... \end{array} \right\}$	2,582	$\left\{ \begin{array}{l} 2,692 \\ 2,676 \end{array} \right\}$	ff				



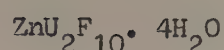
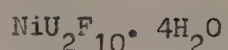
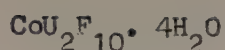
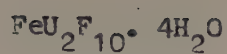
Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Monoclinique	$a = 11,05 \text{ \AA}$ $b = 7,03 \text{ \AA}$ $c = 3,36 \text{ \AA}$ $\beta = 93^\circ,20$ $Z = 2 \text{ mol. / maille}$	$P2_1/c$	$! hkl : \text{pas de condition}$ $! h0l : l = 2n$ $! 0k0 : k = 2n$

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
100...	11,00	11,05	FF	113...	2,595	2,514	ff
110...	5,93	5,96	mf	320...	2,553	2,552	m
200...	5,49	5,52	F	$\bar{2}22...$	2,503	$\left\{ \begin{array}{l} 2,503 \\ 2,505 \end{array} \right\}$	ff
$\bar{1}11...$	5,03	5,02	ff	411...			
002...	4,42	4,426	m	$\bar{3}21...$	2,473	2,477	ff
210...	4,35	4,353	m	402...	2,407	2,402	m
$\bar{1}02...$	4,20	4,191	f	$\left\{ \begin{array}{l} 031... \\ 412... \end{array} \right\}$	2,280	$\left\{ \begin{array}{l} 2,231 \\ 2,276 \end{array} \right\}$	m
$\bar{2}11...$	3,97	3,976	F	023...			
012...	3,74	3,753	mF	$\bar{3}22...$	2,254	2,248	f
300...	3,56	3,630	mF	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}31... \\ 131... \end{array} \right\}$	2,235	$\left\{ \begin{array}{l} 2,241 \\ 2,223 \end{array} \right\}$	m
$\bar{1}12...$	3,51	3,607	mF	$\bar{1}04...$			
112...	3,43	3,503	ff	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4}21... \\ \bar{2}23... \end{array} \right\}$	2,131	$\left\{ \begin{array}{l} 2,136 \\ 2,130 \end{array} \right\}$	f
202...	3,36	3,363	ff	014...			
021...	3,30	3,290	f	231...	2,101	2,098	mf
310...	3,27	3,266	F	421...	2,092	2,093	m
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}12... \\ \bar{1}21... \end{array} \right\}$	3,17	$\left\{ \begin{array}{l} 3,175 \\ 3,163 \end{array} \right\}$	mF	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{5}11... \\ 223... \end{array} \right\}$	2,070	$\left\{ \begin{array}{l} 2,075 \\ 2,067 \end{array} \right\}$	F
$\bar{3}11...$				$\left\{ \begin{array}{l} 114... \\ 132... \end{array} \right\}$			
220...	2,93	2,930	f	511...	2,036	2,026	m
$\bar{2}21...$	2,84	2,817	ff	214...	2,004	2,007	f
221...	2,79	2,800	mF				
022...	2,77	2,766	ff				
$\bar{1}22...$	2,706	2,705	mF				
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{3}12... \\ \bar{1}13... \end{array} \right\}$	2,582	$\left\{ \begin{array}{l} 2,692 \\ 2,676 \end{array} \right\}$	ff				

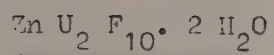


Système cristallin	!	Paramètres de maille	!	Groupe spatial	!	Conditions de réflexions
Monoclinique	!	a = 11,05 Å	!	$P2_1/c$	!	!
	!	b = 7,11 Å	!		!	!hkl: pas de conditions
	!	c = 8,80 Å	!		!	!h0l : l = 2n
	!	$\beta = 93^\circ,78$	!		!	!0k0 : k = 2n
	!	Z = 2 mol./maille	!		!	!

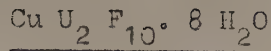
hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	Int.
100...	10,01	10,03	FF
110...	5,93	5,975	mf
200...	5,49	5,513	F
$\bar{1}11...$	4,97	5,020	ff
210...	4,35	4,357	m (L)
$\bar{1}02...$	4,13	4,175	f
$\bar{2}11...$	3,93	3,934	F
012...	3,73	3,732	mF
$\bar{1}12...$	3,50	3,597	mF
112...	3,45	3,476	ff
120...	3,37	3,383	ff
310...	3,27	3,265	mf
$\bar{2}12...$	3,18	3,174	mF
$\bar{3}11...$	3,12	3,119	mF
221...	2,784	2,784	mF
302...	2,724	2,731	m
320...	2,557	2,555	m
$\bar{4}02...$	2,411	2,407	m
$\bar{4}12...$	2,277	2,279	m
$\bar{1}31...$ } 131... }	2,240	{ 2,247 2,232 }	m
231... } 014... }			
114... } 132... }	2,042	{ 2,036 2,036 }	f



$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	Int.
8,79	8,63	8,59	8,67	FF
5,45	5,36	5,41	5,39	F
4,40	4,34	4,35	4,40	mF
4,14	4,11	4,12	4,13	mF
3,72	3,68	3,70	3,72	f
3,64	3,60	3,62	3,63	mf
3,57	3,54	3,55	3,56	ff
3,39	3,36	3,37	3,38	f
3,25	3,21	3,22	3,29	mF
3,20	3,16	3,17	3,18	f
3,13	3,09	3,10	3,11	mf
2,978	2,962	2,962	2,968	ff
2,706	2,693	2,693	2,701	mf
2,651	2,634	2,641	2,648	f
2,605	2,590	2,587	2,609	ff
2,259	2,250	2,253	2,251	f
2,164	2,149	2,159	2,159	mf
2,119	2,114	2,118	2,120	f
2,097	2,089	2,096	2,097	f
2,067	2,063	2,070	2,068	mf
2,034	2,026	2,042	2,038	ff
1,986	1,980	1,981	1,990	f
		1,961	1,960	ff
1,900		1,902	1,900	ff
		1,870	1,870	ff
		1,832	1,833	ff
1,810		1,807	1,808	mf
1,748		1,745	1,746	f
1,728		1,720		ff

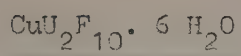


d _{obs.}	Int.	d _{obs.}	Int.
7,09	FF	2,254	mf
5,15	f	2,066	mF
4,29	f	2,028	ff
3,67	F	1,979	f
3,53	mf	1,954	f
3,36	mf	1,819	mf
3,20	mF	1,798	mf
3,17	mf	1,768	ff
2,660	mf	1,740	f
2,584	ff	1,722	f

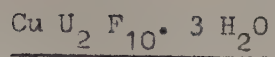


Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe spatial	Conditions de réflexions
Orthorhombique	$a = 20,78 \text{ \AA}$ $b = 7,16 \text{ \AA}$ $c = 8,73 \text{ \AA}$ $Z = 4 \text{ mol./maille}$	$I_{222}, I_{21, 21, 21}$ $I_{m, m, 2} \text{ ou } I_{m, m, m}$	$h + k + l = 2n$

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	Int.
200...	10,40	10,39	F
110...	6,76	6,73	m
011...	5,54	5,54	m
400...	5,20	5,192	F
310...	4,98	4,983	f
211...	4,89	4,890	ff
002...	4,36	4,370	f
202...	4,02	4,027	m
411...	3,785	3,790	m
112...	3,666	3,671	m
020...	3,583	3,584	m
600...	3,458	3,462	ff
220...	3,386	3,389	ff
402...	3,324	3,344	f
312... 121...	3,280	3,285 3,275	F(L)
321...	2,983	2,991	mf
611...	2,936	2,937	ff
710... 602...	2,729	2,741 2,731	mf
013... 303... 222...	2,693	2,698 2,685 2,678	mf(L)
300...	2,598	2,600	mf
811...	2,353	2,351	ff
712...	2,324	2,323	f
123...	2,245	2,246	mf
910...	2,197	2,194	mf



d _{obs.}	Int.	d _{obs.}	Int.
9,42	FF	1,99	f
5,40	f	1,95	f
4,73	F	1,90	f
4,30	mF	1,87	f
4,09	f	1,83	mf
3,76	mf	1,81	f
3,68	F	1,79	f
3,58	f	1,77	f
3,32	F	1,75	mf
3,23	f	1,72	mf
3,17	f	1,696	f
3,03	mf	1,665	mf
3,02	f	1,627	ff
2,85	f	1,604	ff
2,77	mf	1,570	f
2,67	mf	1,554	f
2,59	f	1,532	f
2,53	mf	1,516	f
2,42	f	1,502	f
2,37	ff	1,442	f
2,29	mf	1,397	mf
2,23	f	1,390	f
2,19	mf	1,357	f
2,14	f	1,338	mf
2,07	mf	1,269	mf
2,02	mF		



d _{obs.}	Int.	d _{obs.}	Int.
7,62	FF	2,256	f
4,27	mF	2,135	ff(L)
3,37	mf	2,079	mf
3,72	mf	2,047	ff
3,53	F	2,006	ff
3,38	f	1,965	mf
3,25	f	1,936	f
3,14	mF	1,897	ff
2,962	ff	1,861	ff
2,588	mf (L)	1,821	ff
2,572	f	1,767	f
2,393	ff	1,711	mf

$\text{CoU}_2\text{F}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiU}_2\text{F}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuU}_2\text{F}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Intensité
$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	
7,58	7,45	7,53	mF
5,75	5,61	5,79	ff
	5,15		ff
5,04	5,01	4,93	F
4,77	4,74	4,64	F
3,78	3,75	3,75	ff
3,57	3,56	3,51	FF
	3,49	3,42	mF
3,43	3,40	3,35	mF
3,24	3,22	3,17	ff
2,871	2,857	2,919	ff
	2,779	2,754	ff
2,597	2,574	2,640	ff
2,537	2,518	2,520	mF (L)
	2,482	2,481	ff
2,455	2,442	2,445	f
2,391	2,381	2,336	f
2,336	2,319	2,282	f
2,264	2,256	2,208	f
2,218	2,205	2,177	mf
2,188	2,175	2,135	mf
2,143	2,131	2,099	f
2,085	2,112	2,018	mf
2,048	2,039	1,991	mf
2,018	2,007	1,962	f
1,997	1,981	1,940	f
	1,921		ff
1,925	1,906		mf
1,921	1,890		f
1,795	1,785		mF
1,717	1,761		mf

- A N N E X E I I -

Caractéristiques Spectroscopiques des
éléments $\dots 3d^7$, $\dots 3d^8$, $\dots 3d^9$, et principaux
symboles de la théorie des groupes appliquée
au Champ Cristallin

TABLEAU A.II.1

Caractéristiques spectroscopiques des éléments ...3d⁷, ...3d⁸, ...3d⁹

Configuration	Éléments	Termes spectroscopiques	Terme fondamental
d ⁷	Co ²⁺	⁴ F, ⁴ P, ² H, ² G, ² F, ² D, ² P, ² D	⁴ F
d ⁸	Ni ²⁺	³ F, ³ P, ¹ G, ¹ D, ¹ S	³ F
d ⁹	Cu ²⁺	² D	² D

TABLEAU A.II.2

Décomposition des termes spectroscopiques

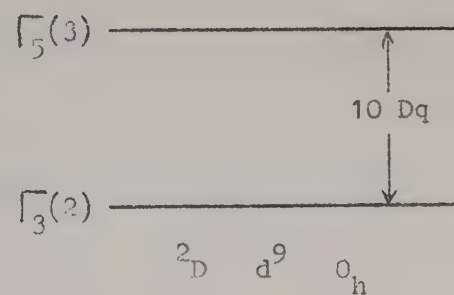
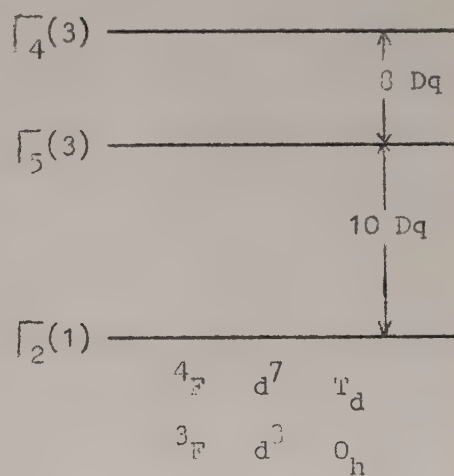
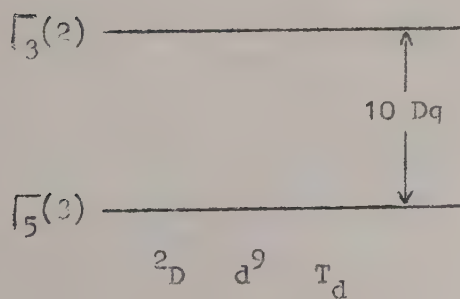
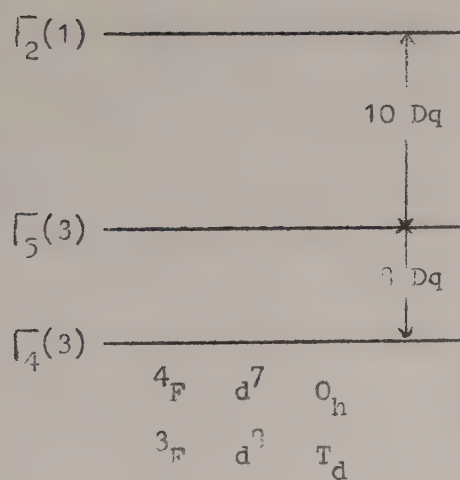
Terme	L	Dégén. 2L + 1	Décomposition des termes en représentation irréductible du groupe cubique	nombre de Termes
S	0	1	$\Gamma_1(1)$ A ₁	1
P	1	3	$\Gamma_4(3)$ T ₁	1
D	2	5	$\Gamma_3(2) + \Gamma_5(3)$ E + T ₂	2
F	3	7	$\Gamma_2(1) + \Gamma_4(3) + \Gamma_5(3)$ A ₂ + T ₁ + T ₂	3
G	4	9	$\Gamma_1(1) + \Gamma_3(2) + \Gamma_4(3) + \Gamma_5(3)$ A ₁ + E + T ₁ + T ₂	4
H	5	11	$\Gamma_3(2) + 2\Gamma_4(3) + \Gamma_5(3)$ E + 2T ₁ + T ₂	4

TABLEAU A.II.3

J	Décomposition de D_J en représentations spécifiques du groupe cubique double O^+
$1/2$	Γ_6
$3/2$	Γ_8
$5/2$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
$7/2$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
$9/2$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$
$11/2$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$

TABLEAU A.II.4

Energie des niveaux des termes
fondamentaux des éléments $\dots 3d^7$, $\dots 3d^8$, $\dots 3d^9$



Correspondance entre les représentations irréductibles
des trois sous-groupes O , O_h et T_d du groupe orthogonal

$$O_3 = R_3 \times C_2 / \text{ROUSSEAU 1966} /$$

O_h	O	T_d
A_{1g}	$\sqrt{1}$	$\sqrt{1}$
A_{1u}	$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$
A_{2g}	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
A_{2u}	$\sqrt{2}$	$\sqrt{1}$
E_g	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
E_u	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
T_{1g}	$\sqrt{4}$	$\sqrt{4}$
T_{1u}	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$
T_{2g}	$\sqrt{5}$	$\sqrt{5}$
T_{2u}	$\sqrt{5}$	$\sqrt{4}$

ANNEXE III

- 1/ Expressions de θ φ , et des différentes énergies de transitions pour l'Uranium V dans un entourage à 8, à symétrie cubique.

 - 2/ Expressions de la Constante de Curie de l'Uranium V en fonction de V_1 (entourage octaédrique), et de V' (entourage à 8, à symétrie cubique).
-

Expressions de θ, φ , et des différentes énergies des transitions $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$, $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$, $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8^*$ et $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7^*$, pour l'Uranium V dans un entourage à huit, à symétrie cubique.

$$E_{\Gamma_5} - E_{\Gamma_8} = \zeta \left[\frac{3k_1}{2} + \frac{3k_1}{4} \cdot \cos^2 \varphi - \left(\frac{v'}{\zeta} + \frac{1}{4} \right) \cdot \sin^2 \varphi + \frac{3\sqrt{5k_1}}{4} \cdot \sin 2\varphi \right]$$

$$E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8} = \zeta \left[\frac{v + v'}{\zeta} \cdot \sin^2 \theta + \left(\frac{v'}{\zeta} - \frac{1}{2} \right) \cdot \cos^2 \theta - \sqrt{3k_2} \cdot \sin 2\theta + \frac{3k_1}{4} \cdot \cos^2 \varphi - \left(\frac{v'}{\zeta} + \frac{1}{4} \right) \cdot \sin^2 \varphi + \frac{3\sqrt{5k_1}}{4} \cdot \sin 2\varphi \right]$$

$$E_{\Gamma_8^*} - E_{\Gamma_8} = \zeta \left[\frac{3\sqrt{5k_1}}{2 \sin^2 \varphi} \right]$$

$$E_{\Gamma_7^*} - E_{\Gamma_8} = \zeta \left[\frac{v + v'}{\zeta} \cdot \cos^2 \theta + \left(\frac{v'}{\zeta} - \frac{1}{2} \right) \cdot \sin^2 \theta + \sqrt{3k_2} \cdot \sin 2\theta + \frac{3k_1}{4} \cdot \cos^2 \varphi - \left(\frac{v'}{\zeta} + \frac{1}{4} \right) \cdot \sin^2 \varphi + \frac{3\sqrt{5k_1}}{4} \cdot \sin 2\varphi \right]$$

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{3\sqrt{5k_1}}{2 \left(\frac{v'}{\zeta} + \frac{3k_1}{4} + 1 \right)}, \quad \operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\sqrt{3k_2}}{\left(\frac{v}{\zeta} + \frac{1}{2} \right)}$$

$$v' = E_{\Gamma_5} - E_{\Gamma_4}$$

$$v = E_{\Gamma_2} - E_{\Gamma_5}$$

ζ : Constante de couplage Spin-Orbite

TABLEAU A.III.2

Expressions de la constante de Curie
de l'Uranium V en fonction de $V_1 = E_{\Gamma_5} - E_{\Gamma_2}$
et $V' = E_{\Gamma_5} - E_{\Gamma_4}$

a/ $L'U^{5+}$ est dans un entourage octaédrique :

$$C = f(V_1) = \frac{N\beta^2}{k} \left[\cos^2 \theta - \frac{2}{\sqrt{3}} \sin 2\theta \right]^2 \quad \text{avec } \operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\sqrt{3}}{\left(\frac{V_1}{5} - 1\right)}$$

b/ $L'U^{5+}$ est dans un entourage à 8, à symétrie cubique :

$$C = f(V') = \frac{N\beta^2}{2k} \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} \sin 2\varphi \right)^2 + \left(\frac{1}{5} \cos^2 \varphi + \frac{3}{2} \sin^2 \varphi - \frac{\sqrt{5}}{2} \sin 2\varphi \right)^2 \right]$$

$$\text{avec } \operatorname{tg} 2\varphi = \frac{3\sqrt{5}}{2\left(\frac{V'}{5} + 1\right)}$$

- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

- 1 .- J. J. KATZ et E. RABINOWITCH
"The Chemistry of Uranium". Dover Publications, Inc.
- 2 .- W. H. ZACHARIASEN
Report CF 2796 - Mar. 15 1945, p. 12
- 3 .- H. MARTIN, A. ALBERS et H. P. DUST
"Z. anorg. allg. Chemie" Vol 265, 1951, pp. 128 - 133
- 4 .- R. A. PENNEMAN, L. B. ASPREY, G. D. STURGEON
 - a.- Rapport Américain LADC 5361, septembre 1963, 13 p.
 - b.- "Inorg. Chem." Vol. 33, n° 1, 1964, pp 126 - 129
 - c.- "Inorg. Chem." Vol. 3, n° 5, 1964, pp 727 - 729
 - d.- "Inorg. Chem." Vol. 4, n° 5, 1965, pp 743 - 750
 - e.- "J. am. Chem. soc." (89 : 1), janvier 4, 1967
- 5 .- P. CHARPIN
"C.R. Acad. Sciences" Tome 260, 15 février 1965, pp 1914-1916
- 6 .- R. BOUGON et P. PLURIEN
"C.R. Acad. Sciences" Tome 260, 12 avril 1965, pp 4217 - 4218
- 7 .- G. A. RAMPY
Rapport Américain GAT-T 697, novembre 1959, 19 p
- 8 .- NGUYEN-HOHI et al.
"C.R. Acad. Sciences" T. 260, 15 février 1965, pp 1963 - 1966
T. 260, 22 février 1965, pp 2229 - 2232
- 9 .- G. I. CATHERS, H. R. BENNETT et R. L. JOLLEY
 - Rapport Américain ORNL-CF 57-4-25, 1957
 - "Industrial and Engineering Chem."
Vol. 50, n° 11, nov. 1958, pp 1709 - 1710
- 10 .- W. RUDORFF et H. LEUTNER
"Annalen der Chemie". Vol. 532, 1960, pp 1-7
- 11 .- J. REYNES
Thèse de doctorat d'Etat - (Lyon) - juin 1967 - n° d'ordre 442
- 12 .- S. KATZ
 - Rapport Américain ORNL P. 321, 1964
 - "Inorg. Chem." Vol. 3, n° 11, nov. 1964, pp 1593 - 1600
 - "Inorg. Chem." Vol. 5, n° 4, avril 1966, pp 666 - 663
- 13 .- J. G. MALM et H. SELIG
 - Rapport Américain TID 1.6242, 1962, 9 p
 - "Inorg. Chem." Vol. 5, n° 1, janv. 1966, pp 130 - 132
- 14 .- H. S. NIKOLAEV et V. F. SUKHOV ERKHOV
"Doklady Akad. Nauk SSSR", Vol. 136, n° 3, 1961, pp 621 - 623

- 15 .- B. VOLAVSEK
"Groatica Chemical Acta". Vol. 33, 1961, pp 181 - 186
- 16 .- MICHALLET
Thèse de doctorat d'Etat (Lyon) - 1961 - n° d'ordre 282
- 17 .- M. C. MARIGNAC
"Ann. Chim. Phys." 1860, 60, 257
- 18 .- M. C. MARIGNAC
"Ann. Chim. Phys." 1866, 4, 6 - 8
- 19 .- R. L. DAVIDOVICH, Yu. A. BUSLAEV et T. F. LEVCHISHINA
"Izv. Akad. Nauk SSSR" 1968 (3) pp 687-688
- 20 .- E. RIMBACH et H.F. C. KILIAN
"Annalen" 1909, 368, p. 101
- 21 .- R. L. DAVIDOVICH, Yu. A. BUSLAEV et L. M. MURZAKHANOVA
"Izv. Akad. Nauk SSSR" 1968 (3) p 687 - 688
- 22 .- a/ J. DIXMIER, R. HASSON, S. MARAVAL et L. H. VINCENT
"J. of. Nuclear Materials" (a22), 3, n° 1, 1961, pp 41 - 58
b/ L. H. VINCENT, J. GILLARDEAU, R. HASSON, S. MARAVAL
"Energie Nucléaire" (A paraître)
- 23 .- NGUYEN - HOANG - NGHI
Thèse - 18 octobre 1961 - Lyon (Rapport CEA n° 1976)
- 24 .- J. AUBERT, NGUYEN-NGHI, C. MAKRAM
(CEA) Note ESU interne.
- 25 .- C. MAKRAM et J. AUBERT
(CEA) Note ESU interne
- 26 .- C. MAKRAM, H. LEONETTI
(CEA) Note ESU interne
- 27 .- Méthode CETAMA n° 3 - janvier 1968
- 28 .- (C.E.A.) Méthodes d'Analyses labo chimie ESU
- 29 .- C. EYRAUD et Y. EYRAUD
"Catalogue Soc. Fr. Phys.", 50è expo. 1953, p 163 - 168
- 30 .- A. VAN DEN BOSCH
Thèse - Rapport BLG 190, Bruxelles 1963
- 31 .- A. J. DIANOUX
Thèse - CMRS n° AO 2047 - Lyon 1969 - n° d'ordre 571 - p 15
- 32 .- F. MONTOLLOY, S. MARAVAL, M. CAPESTAN
"C.R. Acad. Sc." t. 266, c, pp 787-789

- 33 .- F. MONTOLLOY, S. MARAVAL
"C.R. Acad. Sc." t. 257, c, pp 1309-1311
- 34 .- M. TOURNARIE
a/ Actes du 4è Congrès International de Cybernétique,
Namur, 1964
b/ Actes du Colloque sur les calculs cristallographiques,
Grenoble, 1965
- 35 .- P. CHARPIN, F. MONTOLLOY et M. NIERLICH
"C.R. Acad. Sc." t. 268, c, pp 156 - 158
- 36 .- P. CHARPIN, F. MONTOLLOY et M. NIERLICH
"C.R. Acad. Sc." t. 266, c, pp 1635 - 1637
- 37 .- NGUYEN-QUI-DAO
"Bull. Soc. Chim. France", 9, 3542-6, 1963
- 38 .- J. J. KATZ et E. RABINOWITCH
"The chemistry of Uranium". Dover Publications, Inc. p 371
- 39 .- F. A. COTTON
"Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 6, Intersciences Publ.
- 40 .- N. B. FIGGIS
"Introduction to ligand fields", Intersciences Publ.
- 41 .- A. MICHEL
"Phénomènes magnétiques et structure", Masson et Cie Ed.
- 42 .- F. MONTOLLOY et P. PLURIEN
"C.R. Acad. Sciences", t. 267, pp 1036 - 1038
- 43a .- P. CHARPIN
"C.R. Acad. Sciences" t. 260, 6, pp 1914-1916
- 43b .- J. H. DURNS, H. A. LEVY et O. L. KELLER, jr.
"Acta Cryst." (1960) B. 24, pp 1675 - 1680
- 44 .- K. NAKAMATO
"Infrared spectra of inorganic and coordination compounds",
J. Wiley and Sons Ed.
- 45 .- JORGENSEN
"Absorption spectra and Chemical Bonding in Complexes",
Pergamon Press, 1962
- 46 .- J. C. EISENSTEIN et M. H. L. PRYCE
"Proc. R. Soc." A 255, 131 (1960)
- 47 .- M. J. REISFELD et G. A. CROSBY
a/ "J. of Molecular Spectroscopy", 10, 232-234, 1963
b/ "Inorg. chem." Vol. 4, 65 (1965)

- 48 .- J. D. KARRAKER
"Inorg. Chem.", Vol. 3, n° 11, nov. 1964, pp 1613 - 1622
- 49 .- S. KEMMLER-SACK, E. STUMPP, W. RUDORFF et H. ERFURTH
"Z. Anorg. Allg. Chemie", B. 354, 1967, pp 287 - 299
- 50 .- S. KEMMLER-SACK
"Z. Anorg. Allg. Chemie", B. 363, 1968, pp 282 - 304
- 51 .- P. RIGNY et P. PLURIEN
"J. Phys. Chem. of Solids", Vol. 28, n° 12, pp 2539 - 95
- 52 .- M. DRIFFORD, P. RIGNY et P. PLURIEN
"Physics letters" Vol. 27 A, n° 9, sept. 1968, pp 620-21
- 53 .- A. J. DIANOUX
Thèse - CNRS n° AO 2047 - Lyon 1969, n° d'ordre 571
- 54 .- H. A. BETHE
"Ann. Physik", Vol. 5, n° 3, 133 (1929)
- 55 .- J. C. EISENSTEIN
"J. of Chem. Physics", Vol. 25, n° 1, 1956, pp 142 - 146

Série : E

N° : 117

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 10 Novembre 1969.

P/ le Doyen,

L'Assesseur,

Kohl Müller

R. KOHLMÜLLER



